ÜBER DARSTELLUNG UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE VON KOMPLEXEN MIT MEHRFUNKTIONELLEN LIGANDEN

Michael Keubler

1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551905_0052

ÜBER DARSTELLUNG UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE VON KOMPLEXEN MIT MEHRFUNKTIONELLEN LIGANDEN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Michael Keubler

aus

Swinemünde

1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Wolfgang Beck

2. Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 25.7.1975

A Graziella

Die Versuche zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von September 1972 bis November 1974 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt.

Für die wohlwollende Unterstützung, für fördernde Diskussionen danke ich Herrn Professor Beck herzlich.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. ALLGEMEINER TEIL	
Einleitung	1
1.1. Thiazol-2-thiolato-Komplexe	4
1.1.1. Einleitung	4
1.1.2. Darstellung der Komplexe	8
1.1.3. Eigenschaften	1o
1.1.4. Struktur der Platin(II)-Komplexe	11
1.1.5. Bindungsverhältnisse	11
1.1.5.1. Diskussion der IR-Spektren	11
1.1.5.2. Diskussion der ^{1}HNMR-Spektren	15
1.1.5.2.1. Einleitung	15
1.1.5.2.2. Ergebnisse	17
1.1.5.3. Zusammenfassung	19
1.2. Metallkomplexe mit Hydrazin-Derivaten	21
1.2.1. Komplexe mit 2-Cyanoäthyl-hydrazin (CEH)	21
1.2.1.1. Einleitung	21
1.2.1.2. Der Ligand	21
1.2.1.3. Ergebnisse	26
1.2.1.3.1. Komplexe mit Mn(II),Co(II),Ni(II), Zn(II) und Cd(II)	26
1.2.1.3.2. Komplexe mit Cu(I),Hg(I) und Fe(II)	27
1.2.1.3.3. Diskussion der IR-Spektren der CEH-Komplexe	29
1.2.1.3.4. Strukturen der Metallkomplexe mit 2-Cyanoäthyl-hydrazin	32
1.2.1.3.4.1. $M(CEH)_6X_2$ (M = Co, Ni; X = Cl,Br)	32
1.2.1.3.4.2. $M(CEH)_2X_2$ (M = Co, Ni; X = Cl, Br, SCN)	33
1.2.1.3.4.3. $M(CEH)_2X_2$ (M = Mn, Fe, Zn, Cd)	34
1.2.1.3.5. Reaktion von 2-Cyanoäthyl-hydrazin mit Zn(II) in Äthanol	35
1.2.1.3.5.1. Bindungsverhältnisse in Komplexen des 3-Amino-pyrazol-2-ins	37

Seite

1.2.1.3.6. Protonierung von CEH-Komplexen 4o
1.2.2. Komplexe des Pentamethylen-diaziridins mit Co(II) und Ni(II) 43
1.2.2.1. Einleitung 43
1.2.2.2. Ergebnisse 44
1.2.3. Zur Reaktion von Hydrazin mit cis-$(Ph_3P)_2PtCl_2$: Die Reaktivität des Diimido-platin(II)-Kations 45
1.2.3.1. Einleitung 45
1.2.3.2. Reaktivität gegeüber Nukleophilen 47
1.2.3.3. Reaktivität gegenüber Wasserstoff 48
1.2.3.4. Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid 49
1.3. Darstellung und Eigenschaften von Metallikomplexen mit mehrfunktionellen Alkylliganden 52
1.3.1. Einleitung 52
1.3.2. Darstellung und Eigenschaften von Cyanomethanid-Komplexen des Platin(II) 53
1.3.2.1. Reaktivität des Pt(II)-cyanomethanids 56
1.3.3. Versuche zur Stabilisierung von Sulfenen 59
1.3.3.1. Einleitung 59
1.3.3.2. Ergebnisse 6o
1.3.3.3. Bindungsverhältnisse 63

2. EXPERIMENTELLER TEIL
2.1. Allgemeine Vorbemerkungen 66
2.2. Darstellung von Thiazol-2-thiolato-Komplexen 68
2.2.1. Kupfer(I)-Komplexe 68
2.2.2. Palladium(II)-Komplexe 7o
2.2.3. Iridium(I)-Komplexe 71
2.2.4. Platin(II)-Komplexe 72
2.2.5. Gold(I)-Komplexe 75
2.3. Darstellung von Komplexen des 2-Cyanoäthylhydrazins 76
2.3.1. Dihalogeno-bis-(2-cyanoäthyl-hydrazin)-mangan(II) 76
2.3.2. Dihalogeno-bis-(2-cyanoäthyl-hydrazin)-kobalt(II) 76

Seite

2.3.3. Dihalogeno-bis-(2-cyanoäthyl-hydrazin)-nickel(II) 77

2.3.4. Dichloro-bis-(2-cyanoäthyl-hydrazin)-cadmium(II) 77

2.3.5. Chloro-(2-cyanoäthyl-hydrazin)-kupfer(I) 77

2.3.6. Hexakis-(2-cyanoäthyl-hydrazin)-kobalt(II)-halogenid 78

2.3.6.1. Darstellung aus $(Ph_3P)_2CoX_2$ 78

2.3.6.2. Darstellung aus CoX_2 78

2,3.7. Hexakis-(2-cyanoäthyl-hydrazin)-nickel(II)-halogenid 79

2.3.7.1. Darstellung aus $(R_3P)_2NiX_2$ 79

2.3.7.2. Darstellung aus NiX_2 79

2.3.8. Dichloro-bis-(2-cyanoäthyl-hydrazin)-zink(II) 79

2.3.8.1. (3-Amino-pyrazol-2-in)-dichloro-zink(II) 8o

2.3.8.2. (3-Amino-1-phenyl-pyrazol-2-in)-dichloro-zink(II) 8o

2.3.9. Darstellung von Amino-pyrazolinium-tetrachloro-metallaten 81

2.3.9.1. Darstellung aus $MCl_2(CEH)_2$ 81

2.3.9.2. Darstellung durch doppelte Umsetzung 81

2.4. Dichloro-bis-(pentamethylen-diaziridin)-kobalt(II) und nickel(II) 83

2.5. Reaktionen des μ-Diimido-tetrakis-(triphenylphosphin)-di-platin(II)-Kations 84

2.5.1. Reaktion mit N,N-Dimethylformamid 84

2.5.2. Reaktion mit Kohlenmonoxid 85

2.6. Darstellung von Cyanomethanido-pseudohalogeno-bis-(triphenylphosphin)-platin(II) 86

2.6.1. trans-$(Ph_3P)_2Pt(NCO)(CH_2CN)$ 86

2.6.2. trans-$(Ph_3P)_2Pt(N_3)(CH_2CN)$ 86

2.6.3. Di-μ- cyanomethanido-tetrakis-(triphenylphosphin)-di-platin(II)-tetrafluoroborat 87

2.7. Darstellung von Sulfen-Addukten 88

Seite

2.7.1. $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl \cdot CH_2SO_2$ 88

2.7.2. $(Ph_3P)_2Pt \cdot CH_2SO_2$ 88

2.7.3. S-Benzyl-sulfinato-Komplexe 89

2.7.3.1. S-Benzylsulfinato-carbonyl-dichloro-bis(triphenylphosphin)-iridium(III) 89

2.7.3.2. S-Benzylsulfinato-chloro-bis(triphenylphosphin)-platin(II) 89

3. LITERATURVERZEICHNIS 91

4. ZUSAMMENFASSUNG 107

Im Text verwendete Abkürzungen:

APZ	3-Amino-pyrazolin
BTTH	Δ_4-Benzothiazolin-2-thion
BTT^-	Δ_4-Benzothiazol-2-thiolat
br	breit
Bu	Butyl
CEH	2-Cyanoäthyl-hydrazin
Cx	Cyclohexyl
D	Dublett
DMF	N,N-Dimethyl-formamid
DMSO	Dimethyl-sulfoxid
DPE	Bis-diphenylphosphino-äthan
en	Äthylendiamin
Et	Äthyl
L	Ligand
M	Metall
m	mittel
Me	Methyl
Mu	Multiplett
n.d.	verdeckt
Ph	Phenyl
PMDA	Pentamethylen-diaziridin
R	Aralkyl-rest
RT	Raumtemperatur
S	Singulett
s	stark
sh	Schulter
T	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TH_2TH	Thiazolidin-2-thion
TMS	Tetramethyl-silan
TTH	Δ_4-Thiazolin-2-thion
TT^-	Δ_4-Thiazol-2-thiolat
vs	sehr stark
vw	sehr schwach
w	schwach

A L L G E M E I N E R T E I L

Einleitung:

Liganden mit mehreren gleichen oder verschiedenen Donoratomen können entweder mehrzähnig wirken, oder es wird bei Koordination das eine oder das andere Atom bevorzugt. Schließlich sind mit solchen Liganden auch Bindungsisomere bekannt.

Das Problem, welches Ligandenatom an das Metall koordiniert, ist seit langem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [1].

Man kann bei mehrfunktionellen, a m b i d e n t e n Liganden zwischen n i c h t - k o n j u g i e r t e n und k o n j u g i e r t e n Systemen unterscheiden.

Der erste Typ schließt gesättigte Verbindungen mit isolierten Mehrfach-Bindungssystemen mit ein, bei denen die nukleophilen Reaktionszentren voneinander getrennt vorliegen.

In Verbindungen des zweiten Typs sind die Elektronendonatoren als Koordinationszentren in einem konjugierten System miteinander verknüpft. Auch tautomere Formen sind dieser Ligandenklasse zuzuordnen.

Ligandensysteme mit nicht-konjugierten Donoratomen gehorchen in ihrem Koordinationsverhalten im allgemeinen den Regeln des PEARSONschen HSAB-Prinzips der harten und weichen Säuren und Basen [2]. Unter Berücksichtigung der Hybridisierung des Elektronendonors und sterischer Faktoren kann bei bekannter "Säurehärte" des Zentralatoms die Koordinationsstelle des Liganden von vorne herein abgeschätzt werden [1].

In ambidenten bzw. tautomeren Liganden wird das Koordinationsverhalten jedoch nicht mehr allein von den Parametern bestimmt, die im klassischen HSAB-Prinzip berücksichtigt sind (Polarisierbarkeit, Elektronegativität, Oxidierbarkeit, Energie der nicht-besetzten Orbitale).

Nukleophile Ligandenatome können in konjugierten Systemen unter dem Einfluß elektronischer Effekte "härter" oder "weicher" werden, als sie es in Liganden mit isolierten Donorzentren sind. Die Koordination von L hängt dann beträchtlich von der Elektronendichte-verteilung [1] im konjugierten bzw. tautomeren Liganden ab. Sowohl die π-Elektronendichte auf dem Donorzentrum und damit der Delokalisierungsgrad der π-Elektronen innerhalb des gesamten Liganden als auch sterische Faktoren (Symmetrieänderung durch Delokalisierung) müssen berücksichtigt werden.

Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zum Studium des kompetitiven Bindungsverhaltens einiger ausgewählter, mehrfunktioneller Liganden geleistet werden.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf das komplexchemische Verhalten der ambidenten Anionen von Thiazolin-2-thion bzw. Benzothiazolin-2-thion, sowie von Hydrazinderivaten. Ferner wird die Reaktivität des potentiell ambivalenten Cyanomethanid-Liganden in Pt(II)-Komplexen untersucht. Der Versuch der Stabilisierung des mehrfunktionellen Methylsulfens an Komplexen mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen wird beschrieben.

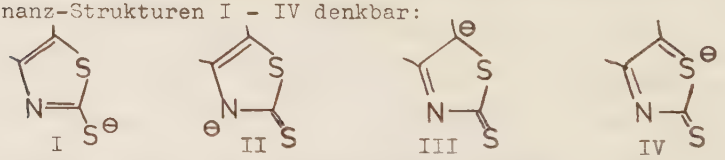
1.1. Thiazol-thiolato-Komplexe

1.1.1. Einleitung:

Die Anionen der Thiazolin-2-thione (2-Mercapto-thiazole) lassen sich formal als Pseudohalogenide auffassen; wie die verwandten 1-substituierten 2-Mercaptotetrazolate [3], bzw. -imidazolate [4] stellen sie mittelstarke Basen dar und lassen sich unter milden Bedingungen zu Disulfiden oxidieren [5].

HMO-Berechnungen der π-Elektronendichte am Benzothiazol-2-thiolat (BTT^-) weisen einen geringeren Wert für den exocyclischen Schwefel als für den endocyclischen Stickstoff des ambidenten Ions aus. Das bedeutet, daß dieses N-Atom gegenüber Protonen die stärkere Base ist. Behandlung mit CH_3J führt zum S-alkylierten Produkt [6].

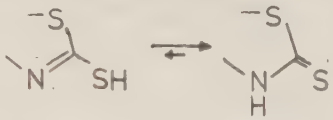
Für die oligovalenten Thiazol-2-thiolate sind die Resonanz-Strukturen I - IV denkbar:



Hierbei kann - aus energetischen Gründen - allerdings den Strukturen III und IV nur geringes Gewicht zugeschrieben werden. Koordination sollte daher nur am N- und/oder am exocyclischen S-Atom eintreten.

Die freien Liganden 2-Mercapto-thiazol bzw. -benzothiazol liegen, wie IR- [7] und NMR- [8] spek-

troskopische Untersuchungen zeigen, bei Raumtemperatur ausschließlich als Thione vor. Das gleiche gilt auch für das Dihydro-derivat 2-Mercapto-thiazolidin (TH_2TH) [9] (s.Tab.1):



Nach dem HSAB-Prinzip sollte das "weiche" exocyclische S-Atom von TT^- bzw. BTT^- bevorzugt an "weiche" Übergangsmetall-Ionen (z.B. Pt(II)) gebunden werden. Allerdings ist dieses Konzept für konjugierte Ligandensysteme mit mehreren Koordinationszentren zu willkürlich [1], als daß Voraussagen über die Bindungsart der hier untersuchten Liganden gemacht werden könnten. Vor allem elektronische Effekte, wie Erhöhung der Elektronendichte am "harten" endocyclischen N-Atom durch Depolarisierung der C=S-Bindung in den Komplexen, sollten berücksichtigt werden. So nimmt auch die Tendenz zur N-Alkylierung in der Reihe der Agenzien $CH_3J < CH_3Br < CH_3Cl$ bei BTTH zu [6].

Eine große Anzahl von Komplexen mit BTTH als Ligand an Metallen der Haupt- und Nebengruppen ist beschrieben [10-16]. Die Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen können jedoch nicht als gesichert gelten. Verschiedene Autoren kommem zu widersprüchlichen Ergebnissen [15,16], und die Charakterisierung der Komplexe ist oft unbefriedigend [12,13,15].

Für die salzartigen Komplexe des Typs $M(BTT)_n$ (M = Cu(I), Pd(II), Rh(III), Ir(III), Pt(II), Pt(IV); n = 1 - 4) wer-

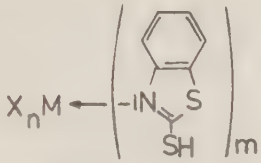
Tabelle 1:

Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] und ^{1}HNMR-Signale [ppm] der Thiazolin-2-thione, deren Kalium-Salze und von Thiazolidin-2-thion

Verbindung	IR a)									^{1}HNMR b)	
	ω_1	ω_2			ω_3			ω_4	ω_5	δ_{NH}	δ_{CH}
TTH	1458	1546		1330	1239	1139	1045	1066		12.34 S	7.15 D 6.76 D
TT^-K^+	1471	1350	1325		1299	1160	995	1050 1045	1010		
BTTH	1496	1456	1425	1320	1281	1244	1075	1031	1011	6.41 S	7.0 Mu
BTT^-K^+	1452	1395	1375		1307	1240	1075	1018	1010		
TH_2TH 9)	1512				1290		1000			10.05 S	3.50 Mu 3.88 Mu

a) fest in KBr b) in $CDCl_3$; TMS int.

den Chelat- od. verbrückte Strukturen mit Metall-Schwefel-Bindung vorgeschlagen [10,14,17]. Im Fall der Addukte $M(BTTH)_2Cl_n$ (M = Rh(III), Pd(II), Ru(III), Ir(III), Pt(II), Pt(IV); n = 2 - 4) weisen die ^{1}HNMR-Spektren auf das Vorhandensein von HS-Gruppen und folglich auf Koordination über N hin [15]:



Die homologen Hydroxy-Derivate der Thiazol-2-thiole bilden nach JENSEN [13] keine stabilen Komplexe mit Pt-Metallen.

Komplexe mit Thiazolin-2-thion oder seinem Anion TT^- als Ligand sind bisher nicht dargestellt worden.

Es erschien von Interesse, die Bindungsverhältnisse der TT^-- bzw. BTT^--Liganden an phosphin-haltigen Komplexen der Platinmetalle aus folgenden Gründen zu untersuchen:

a) Die Änderung der Elektronendichte am Metall durch die σ-Donor-/π-Akzeptorwirkung der Phosphin-Liganden sollte die N- oder S-Koordination des Thiazolat-Liganden beeinflussen.

b) Mit Phosphin-Liganden sollte die Ausbildung von Chelatringen und/oder Brücken verhindert werden. Dabei sind monomere, lösliche Komplexe zu erwarten.

c) Schließlich sollte versucht werden, mit Hilfe spektroskopischer Daten (IR, ^{1}HNMR) die Koordination der heterocyclischen Anionen festzulegen.

1.1.2. Darstellung der Komplexe

Zur Synthese dienten die Komplexe des Typs L_nMCl_m (L = PR_3; M = Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II): n = 2, m = 2; M = Cu(I), Au(I): n = 3, m = 1), die

a) in heterogener Reaktion mit dem Kalium-Salz der Thiazolin-2-thione im großen Überschuß,

b) in homogener Reaktion mit TTH bzw. BTTH in Gegenwart von t-$BuNH_2$ als Base

zu den entsprechenden Thiazol-thiolato-Komplexen $L_nM(TT)_m$ bzw. $L_nM(BTT)_m$ führen. Bei der Umsetzung der Kobalt- und Nickel-Komplexe (L = PPh_3, PEt_3, PCx_3) werden die Phosphin-Liganden abgespalten unter Bildung der in allen herkömmlichen Solventien unlöslichen Verbindungen $M(TT)_2$ bzw. $M(BTT)_2$. Mit dem zweizähnigen Bis-diphenylphosphinoäthan (DPE) konnte jedoch der Nickel-Komplex $(DPE)Ni(TT)_2$ erhalten werden. Die Verbindungen $M(TT)_2$ bzw. $M(BTT)_2$ (M = Ni, Pd) können auch direkt aus den Metallsalzen nach Methode a) dargestellt werden. BTT^-K^+ bildet dabei mit $CoCl_2$ einen Komplex der ungewöhnlichen Zusammensetzung $Co(BTT)_{1.5}$ (vergl. [18]).

Für $(Ph_3P)_2MY_2$ (M = Pd, Pt; Y = TT, BTT) besteht eine zusätzliche Synthesemöglichkeit in der oxidativen Addition der freien TTH und BTTH an $(Ph_3P)_2M$:

$$(Ph_3P)_4M \xrightarrow[-2\ PPh_3]{} (Ph_3P)_2M \xrightarrow{Y-H} (Ph_3P)_2M(H)Y \xrightarrow{Y-H} (Ph_3P)_2MY_2$$

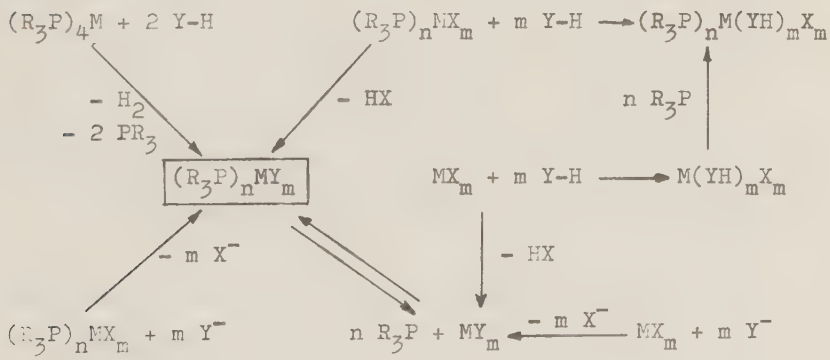
Die Bildung einer Hydrid-Zwischenstufe kann dabei für M = Pt und Y = TT IR-spektroskopisch nachgewiesen werden (ν_{Pt-H} = 2112 cm^{-1}).

Austausch des Chlorids in trans-$(Ph_3P)_2Pt(CN)Cl$ und trans-$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ gegen TT^- und BTT^- führt in glatter Reaktion zu den entsprechenden Mono-thiazol-2-thiolato-Komplexen.

$Cu^I(TT)$ bzw. $Cu^I(BTT)$ [17] entstehen aus wäßrigen $CuCl_{n+1}^{n-}$-Lösungen (n = 2, 3) durch Umsetzung mit TTH bzw. BTTH in Gegenwart von t-$BuNH_2$ als Base.

Aralkylphosphine oder -phosphite in CH_2Cl_2 lösen diese Verbindungen unter Bildung der hellgelben Komplexe des Typs L_nCuY (n = 1, 2).

Die verschiedenen Möglichkeiten zur Darstellung von Thiazol-thiolato-Komplexen sind in folgendem Schema zusammengestellt:



1.1.3. Eigenschaften

Die Koordinationspolymeren Verbindungen MY_n (M = Co, Ni, Pd: n = 2; M = Cu: n = 1; Y = TT, BTT) sind amorph, hochschmelzend, bis auf die Cu(I)-Verbindungen tiefgefärbt und praktisch unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Die Lösung eines Aralkyl-phosphins bzw. -phosphits in Methylenchlorid führt sie (M = Co, Ni nur in der Wärme) in lösliche Komplexe der Form L_mMY_n über, die nicht isoliert wurden. Beim längeren Erwärmen zersetzen sich diese Lösungen unter Bildung unlöslicher sulfidischer Niederschläge.

Bei den stabilen kristallinen, phosphinhaltigen Komplexen $(PR_3)_nMY_n$ (M = Pd, Pt: n = 2; M = Cu, Au: n = 1) bzw. $(Ph_3P)_2Pt(CN)1$ liegen die Schmelzpunkte der BTT-Komplexe höher als die der analogen TT-Verbindungen. Sie liegen mit Ausnahme des dimeren Kupfer-Komplexes $[(Ph_3)Cu(TT)]_2$ in $CHCl_3$-Lösung monomer vor. Ihre Farben stimmen mit denen der verwandten Tetrazol-5-thiolato- [3] oder Pentafluorphenyl-mercapto-Komplexen [19] überein.

Die Verbindungen trans-$(Ph_3P)_2Ir(CO)Y$ sind auch in inerter Atmosphäre nur begrenzt haltbar. Sie zersetzen sich - in Lösung sehr schnell - unter CO-Verlust und lassen sich nur unter CO-Druck umkristallisieren.

1.1.4. Struktur der Platin-(II)-Komplexe

Auf Grund der IR- (vergl.[20]) bzw. ^{1}HNMR- (vergl.[21]) -Spektren besitzen die Komplexe $(Ph_3P)_2PtY_2$, $(Ph_3P)_2Pt(CN)Y$ und $(PhMe_2P)_2Pt(TT)$ stets die trans-Struktur (vergl. exp. Teil). Bei der Umsetzung der als Ausgangsverbindungen verwendeten Komplexe cis-$(R_3P)_2PtCl_2$ mit den heterocyclischen Anionen tritt eine cis-trans-Isomerisierung ein.

1.1.5. Bindungsverhältnisse

1.1.5.1. Diskussion der IR-Spektren

IR-spektroskopische Untersuchungen an Thiazolen [22] und deren Übergangsmetallkomplexen [23-27] zeigen, daß derartigen Systemen "charakteristische" Thioamid-Banden I - IV zugeordnet werden können. Die dabei angegebenen Frequenzbereiche sind [24]:

Tabelle 2 : Thioamid-Banden

Nr.	Bereich cm^{-1}	Beiträge von
I	~1500	$\delta_{NH} + \delta_{CH} + \nu_{C=N}$
II	1300 - 1200	$\nu_{C=N} + \delta_{NH} + \delta_{CH} + \nu_{C=S}$
III	~ 1000	$\nu_{C=N} + \nu_{C=S}$
IV	850 - 650	$\nu_{C=S}$

Allerdings scheint es bei den behandelten ambivalenten Systemen sinnvoller, von "Ring-Valenzschwingungen" zu sprechen, die im Einzelfall "Thioamid"-Charakter be-

sitzen können. Vor allem bei S-Koordination sollten Thioamid-Banden nicht mehr unmodifiziert auftreten, da dann ein konjugiertes M-S-C=N-C=C-System vorliegt, d.h., zusätzliche Kopplungen mit $\nu_{C=C}$ sind möglich.

Banden, die gekoppelten Ringschwingungen zuzuordnen sind, werden im folgenden mit ω_n bezeichnet, in Analogie zu den bei S-alkylierten Thiazol-thiolen [28] beobachteten Banden.

Der Vergleich der IR-Spektren von N- bzw. S-methyliertem Thiazol-thiol (N-, S-MeTT) und K^+TT^- mit denen der hier behandelten Komplexen ermöglicht die Zuordnung von fünf Absorptionen, die für ein Metall-gebundenes Thiazol-System typisch sind (Tabb. 3, 4).

Die ω_1-, ω_2-, ω_3-Schwingungen von Thiazol-thiolato-Komplexen liegen im gleichen Bereich wie die der S-methylierten Liganden (vergl. Tab. 3) und weisen somit eindeutig auf Metall-Schwefel-Bindung hin.

Die Lage der ω_1-Schwingung, die vor allem Anteile von $\nu_{C=N}$ und vom C=C -Gerüst enthält [28], ist bei analogen Komplexen vom Metall abhängig. Die ω_1-Frequenz nimmt in der Reihe Ni(II) > Pd(II) > Pt(II) und Cu(I) > Au(I) ab, was mit einem Elektronenübergang vom Metall in das π-System (Metall - Ligand-Rückbindung) bei den "weichen" Edelmetallen erklärt werden kann.

Die übrigen Ringschwingungen ω_4 und ω_5 sind vermutlich durch stärkere M-L- und/oder C=S-Bindungsanteile charakterisiert. ω_2 sinkt mit zunehmender "Härte" des Metalls,

Tabelle 3 :

Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] in Thiazol-2-thiolato-Komplexen

Verbindung [a)]	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5
$Co(TT)_2$	1491 vs	1349 vs	1294 vs	1072 vs	1036 vs
$Ni(TT)_2$	1491 vs	1349 vs	1294 vs	1072 vs	1036 vs
$(DPE)Ni(TT)_2$	1500 m	1355 m-s	1296 m	1069 s	1029 vs
Cu(TT)	1491 m	1353 vs	1298 s	1068 s	1026 vs
$[(Ph_3P)Cu(TT)]_2$	1480 m	1352 s	1295 m	1060 s	1021 vs
$(Ph_3P)_2Pd(TT)_2$	1481 m	1365 vs	1300 m	1041 m	1005 vs,br
$(Ph_3P)_2Ir(CO)(TT)$ [b)]	1470 m	1365 s	1299 m	1050 m-w	1021 w 998 s
$(Ph_3P)_2Pt(TT)_2$	1470 m	1369 s	1300 m	1041 m	1026 w 1004 s,br
$(Ph_3P)_2Pt(CN)(TT)$ [c)]	1470 m	1368 m	1297 m-w	1041 w	1025 w 1007 s,br
$(PhMe_2P)_2Pt(TT)_2$	1469 m	1359 vs	1295 m-s	1042 m	1026 w 1019 s
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pt(TT)_2$	1469 m	1360 s	1300 m	1044 m	1026 vw 1012 s,br
$(Ph_3P)Au(TT)$	1471 m-s	1372 vs	1296 m	1042 m-w	1025 m 1010 vs
K^+TT^-	1471 m	1350 vs	1299 s	1050 s 1045 s	1010 vs,br 995 vs
$Ni(TH_2T)_2$ [27)]	1490 m	-	1300 m-s	-	1035 s

a) in KBr b) ν_{CO} = 1988 cm^{-1} c) ν_{CN} = 2130 cm^{-1}

Ring-Absorptionen in alkylierten TT-Derivaten [28)]

(N)-MeTT	1545	1332	1225	1080
(S)-MeTT	1475	1383	1300	

Tabelle 4:

Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] in Benzothiazol-2-thiolato-Komplexen a)

Verbindung	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5
$Ni(BTT)_2$	1451 s 1448 s,sh	1405 vvs 1400 vvs	1248 m	1082 s	1029 vs 1012 vs
Cu(BTT)	1449 m 1451 m,sh	1403 vvs 1395 vvs	1240 m	1078 m	1019 vs 1005 vs
$Pd(BTT)_2$	1449 m 1453 m	1400 vvs	1246 m	1071 m	1026 s 1014 s
$(Ph_3P)Cu(BTT)$	1451 m	1364?vvs	1247 m	1079 m	1021 vs 1010 vs
$(Ph_3P)_2Pd(BTT)_2$	1451 m 1453 sh	1408 vvs 1402 s,sh	1239 m	1078 m	995 vs 981 vs
$(Ph_3P)_2Pt(BTT)_2$	1451 m	1410 vvs 1403 vs,br	1238 m	1072 m	995 vs 980 vs
$(Ph_3P)_2Pt(CN)(BTT)$ b)	1451 m	1411 s	n.d.	n.d.	999 s 979 s
$(Ph_3P)Au(BTT)$	1452 m 1445 m	1416 vvs 1410 vs,sh	1235 m	1069 m-w 1071 m	990 s 976 vs
BTT^-K^+	1452 s	1395 vvs	1240 w	1075 s	1018 s 1010 s

a) fest in Kbr b) ν_{CN} = 2132 cm^{-1}

d.h. in der Reihe Pt > Pd > Ni kontinuierlich ab, während ω_4 und ω_5 in derselben Richtung ansteigen.
Vergleichbare Verhältnisse finden sich bei den BTT-Komplexen (Tab. 4). Hier fällt auf, daß ω_2 (vermutlich durch Kopplung mit dem Benzolring-System) stets aufgespalten ist. Die Lage der Schwingungen des Benzothiazol-thiolat-Ringes ist nur wenig empfindlich gegenüber einer Veränderung des Metalls im Komplex.

1.1.5.2. Diskussion der ^{1}HNMR-Spektren

1.1.5.2.1. Einleitung

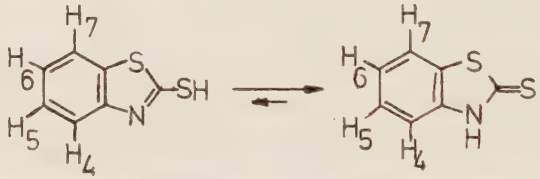
Bei Koordination eines organischen Liganden an ein Metall wird im allgemeinen eine vermehrte Abschirmung der dem Metall benachbarten Protonen beobachtet [29,30]. Auf spin-spin-Wechselwirkung der Protonen mit dem Übergangsmetall ist gegebenenfalls Rücksicht zu nehmen. Für die Kopplungskonstanten wird im allgemeinen eine Zunahme mit zunehmendem s-Charakter der Bindungselektronen zwischen den Kernen gefunden [31].
Der freie Ligand MBH liegt auf Grund seines ^{1}HNMR-Spektrums in $CDCl_3$, d^6-DMSO und d^6-Aceton als Thion vor; das Gleichgewicht

liegt demnach bei Raumtemperatur vollständig auf der rechten Seite. Alkylsubstitution am N-Atom bewirkt eine Ent-

schirmung des benachbarten H_A-Protons. S-Alkylierung führt zu einer Tieffeldverschiebung beider H_A- und H_B-Dubletts [28] ("Ringstrom").

S-Alkyl-Derivate von Thiazol-2-thiolen weisen kleinere Kopplungskonstanten J_{AB} auf als die entsprechenden N-Isomere [28].

In S-Alkyl-Derivaten des Benzothiazolin-2-thions befindet sich der heterocyclische Ring in Konjugation mit dem Benzol-Ring. Er kann als pseudo-aromatisch angesehen werden [6]. Der Ringstrom im Heterocyclus bewirkt eine Veränderung in der elektronischen Umgebung, die für H_5 und H_6 verschieden



ist. Daher werden in diesem Fall die Ringprotonen-Signale in zwei Gruppen zu einem A_2B_2-System aufgespalten [6]. Die Protonen H_4 und H_7, die durch den heterocyclischen Ringstrom stark entschirmt werden, bilden ein nach tieferem Feld hin verschobenes Teilsignal. Der Grad der Entschirmung hängt dabei von der Dichte des vom Heterocyclus herrührenden Ringstroms ab. Da S- und N-Atom des Thiazolin-rings keine identische Umgebung für H_4 und H_7 - vor allem im Fall einer Metall-N-Koordination - darstellen, sollte die chemische Verschiebung asymmetrisch sein.

N-substituierte Benzothiazolin-2-thione zeigen ein einziges Multiplett vom AB-Typ[6]. Bei Koordination an Metalle mit Kernspin (z.B. ^{195}Pt) ist ebenso wie im Fall der TT-Komplexe für H_A, für H_4 eine Sonderstellung möglich.

1.1.5.2.2. Ergebnisse

Die Unlöslichkeit phosphinfreier Thiazol-2-thiolato-Komplexe in den herkömmlichen Lösungsmitteln läßt eine direkte Entscheidung des Bindungstyps nicht zu.

Komplexe des Typs $L_2M(TT)_n$ mit L = Aryl- oder Aralkyl-Phosphin zeigen zwar das Dublett des H_B-Protons bei τ-Werten um 3.1; das tiefer liegende Signal des H_A-Protons wird jedoch vom breiten Signal der Phenyl-Protonen überdeckt.

Alle TT-Komplexe zeigen mit 3.6 Hz die gleichen Kopplungskonstanten J_{AB} wie in (S)-MeTT. Auch diese Beobachtung stützt die Annahme einer Metall-S-Koordination in diesen Verbindungen.

Die H_A- und H_B-Protonen erfahren in den Komplexen durch den Einfluß des Metalls gegenüber (S)-MeTT einen Abschirmungsgewinn. (s. Tab. 5a)

Die Signale der H_A- und H_B-Protonen bei Komplexen mit den "weichen" Au(I) und Pt(II) sind gegenüber Cu(I)-Verbindungen nach tieferem Feld verschoben. Dies läßt sich mit einer größeren Elektronendichte im Ring-π-System erklären und steht im Einklang mit den IR-spektroskopischen Befunden. (s. Abschnitt 1.1.5.1.)

Tabelle 5a :

^{1}HNMR-Spektren von Thiazol-2-thiolato-Komplexen

Verbindung	τ_{H_A}	τ_{H_B}	J_{AB} [Hz]
TTH [a]	2.84 D	3.24 D	4.5
TTH [b]	2.70 D	3.05 D	4.6
$(n\text{-}Bu_3P)Cu(TTH)Cl$ [c]	2.93 D	3.40 D	4.5
$[(EtO)_3P]Cu(TTH)Cl$ [c]	2.82 D	3.47 D	4.5
(N)-MeTT [b]	2.55 D	3.10 D	4.5
(S)-MeTT [b]	2.30 D	2.59 D	3.5
$(n\text{-}Bu_3P)Cu(TT)$ [c]	2.89 D	3.36 D	3.6
$[(EtO)_3P]Cu(TT)$ [c]	2.85 D	3.36 D	3.6
$(Ph_3P)Cu(TT)_2$ [c]	3.08 D	3.40 D	3.6
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pt(TT)_2$ [c]	2.53 D	3.17 D	3.6
$(PhMe_2P)_2Pt(TT)_2$ [a]	n.d.	3.15 D	3.6
$(Ph_3P)Au(TT)$ [a]	n.d.	2.97 D	3.6

a) d^6-DMSO, TMS int. b) d^6-Aceton [28] c) CH_2Cl_2

Tabelle 5b :

^{1}HNMR-Spektren von Benzothiazol-2-thiolat-Komplexen

Verbindung	$\tau_{H_{4,7}}$	$\tau_{H_{5,6}}$	Aufspaltungs-typ
BTTH [a]	3.0 Mu		AB
(N)-MeBTT [b]	3.0 Mu		AB
(S)-MeBTT [b,c]	2.2 Mu	2.5 Mu	A_2B_2
$[(EtO)_3P]Cu(BTT)$ [d]	2.4 Mu	2.8 Mu	A_2B_2
$(n\text{-}Bu_3P)Cu(BTT)$ [d]	2.70 Mu	3.0 Mu	A_2B_2
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pt(BTT)_2$ [d]	2.15 Mu	2.6 Mu	A_2B_2

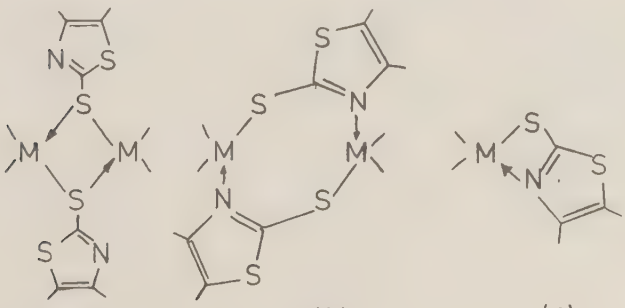
a) s. Tab. 1 b) vergl. [6] c) THF d) CH_2Cl_2, TMS int.

BTT-Komplexe von Cu(I) und Pt(II) , die n-Bu_3P oder Triäthylphosphit als zusätzlichen Liganden enthalten, zeigen eine Aufspaltung der carbocyclischen Protonensignale in zwei separate Gruppen nach dem A_2B_2-Muster. Diese Aufspaltung ist von der gleichen Größenordnung (ca. o.5 ppm), wie sie bei S-alkylierten Benzothiazol-thiol gefunden wird [6]. Die beiden $H_{4,7}$-und $H_{5,6}$-Teilmultipletts liegen bei höheren Feldern als in (S)-MeBTT. Auch bei diesen Komplexen liegen die Protonensignale der Cu(I)-Verbindungen im Vergleich zu den Pt(II)-Komplexen bei höherem Feld. (s. Tab. 5b)

1.1.5.3. Zusammenfassung

Wie die IR- und ^{1}HNMR-spektroskopischen Untersuchungen in den Abschnitten 1.1.5.1. bzw. 1.1.5.2. zeigten, liegt in allen beschriebenen TT- und BTT-Komplexen Metall-Schwefel-Bindung vor.

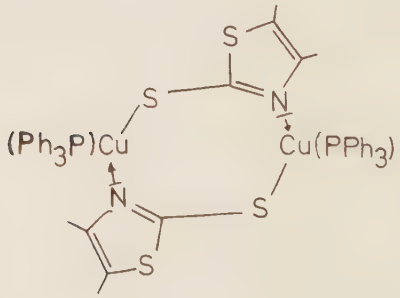
Eine gewisse Ausnahmestellung nehmen dabei die phosphinfreien Komplexe von Co(II), Ni(II), Cu(I) und Pd(II) ein, die auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit polymere Struktur besitzen und über N und/oder S verbrückt sein können:



(a) (b) (c)

Zwischen diesen Strukturen kann nicht eindeutig unterschieden werden, weil Molmassenbestimmungen nicht möglich und Elektronendichten am koordinierten, exocyclischen Schwefel-Atom nicht bekannt sind. Immerhin deutet die tiefe Lage von ω_2 in diesen Komplexen auf eine starke Wechselwirkung des Metalls mit der C=N-Doppelbindung hin, was eher für den Strukturtyp (b) oder (c) als für (a) spricht. Verbrückung vom Typ (b) wird auch für Cu(I) [3]- und Pd(II) [32]-tetrazol-5-thiolato-Komplexe vorgeschlagen. Die Struktur eines analogen dimeren Thia-triazol-2-thiolato-Kupfer(I)-Komplexes wurde röntgenographisch bestimmt [33].

Die vergleichsweise große Hochfeldverschiebung des H_B-Signals im NMR-Spektrum phosphinhaltiger, dimerer Cu(I)-thiazol-thiolate, die bei S-Koordination wenig vom Metall abhängig sein sollte, stützt auch in diesem Fall die Annahme einer N-verbrückten Struktur:



1.2. Metallkomplexe mit Hydrazin-Derivaten

1.2.1. Komplexe mit 1-Cyanoäthyl-hydrazin

1.2.1.1. Einleitung

Hydrazin und seine Alkylderivate stellen die einfachsten ambidenten Ligandensysteme mit zwei σ-gebundenen und sp^3-hybridisierten N-Atomen dar. Sie sind nur vereinzelt auf ihr komplexchemisches Verhalten hin untersucht worden [34].

Ebenso wie das unsubstituierte Hydrazin in seinen Komplexen mit Übergangsmetallen als einzähniger [35] Ligand oder auch verbrückend wirkt [36], können Alkylhydrazine als einzähnige Komplexliganden fungieren [37,38]; verbrückte Strukturen werden bei Verbindungen des Methylhydrazins mit Co(II), Ni(II) und Cu(I) postuliert [37,39]. Zweizähnigkeit wird für Tetramethyl-hydrazin in Al(III)-Komplexen [40] angenommen.

Der positive induktive Effekt einer Alkylgruppe bewirkt in substituierten Hydrazinen eine Erhöhung der Basizität des substituierten Stickstoff-Atoms [41]. Dieses Atom stellt dann das potentielle Donorzentrum zur Koordination an das Metallion. (Im Gegensatz dazu koordiniert $C_6H_5NHNH_2$ über den Amino-Stickstoff [42]). Da aber andererseits die Gesamtbasizität des Hydrazins mit zunehmendem Alkylierungsgrad, d.h. in der Reihenfolge

$N_2H_4 > CH_3NHNH_2 \gtrsim CH_3CH_2NHNH_2 >$ disubst. Hydrazine

abnimmt [43], ist auch mit einer verminderten Bereit-

schaft zur Bildung stabiler Komplexe mit alkylierten Hydrazinen zu rechnen. Darüberhinaus werden auch sterische Faktoren die Komplexbildung beeinflussen. So sind die Komplexe von Me_2NNH_2 (pK_a = 7.21) oder MeNHNHMe (pK_a = 7.5o) mit Ni(II)-salzen nach BISACCHI et al.[44] nicht stabil (s. aber [37]). Das weniger basische $PhCH_2NHNH_2$ (pK_a = 6.35) stellt hier eine Stabilitätsgrenze dar.

Versuche mit Pentamethylen-diaziridin zeigen jedoch [45], daß zur Bildung stabiler Komplexe zweifach substituierter Hydrazine nicht allein sterische Faktoren und/oder hohe Basizitäten beitragen.

An Komplexen von mehrfunktionellen Hydrazinen sind erst in jüngster Zeit Untersuchungen durchgeführt worden. Derivate der Hydrazin-dithiocarboxylsäure, $H_2NNH-CS_2H$ [46-48], sowie einige Aroylhydrazide [49,5o] standen dabei wegen ihrer ambidenten Eigenschaften im Mittelpunkt des Interesses.

Im folgenden Abschnitt sollen die Ligandeneigenschaften eines bifunktionellen Alkylhydrazins untersucht werden. Im 2-Cyanoäthyl-hydrazin sind die Koordinationszentren weder konjugiert noch sind hier tautomere Formen möglich.

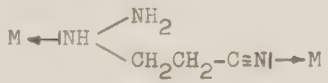
1.2.1.2. Der Ligand

2-Cyanoäthyl-hydrazin (CEH), das leicht aus Hydrazin-hydrat durch Umsetzung mit Acrylnitril erhalten werden kann [51],

$$N_2H_4 \cdot H_2O + CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow[-\,H_2O]{} H_2N{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}CN$$

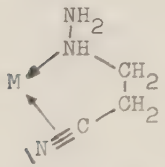
stellt als mehrfunktionelles Alkylhydrazin ein ambidentes System dar.

Der koordinative Angriff eines "weichen" Übergangsmetallions sollte am "weichen" Hydrazinrest, und zwar am substituierten N-Atom erfolgen. Eine σ-Koordination der Nitrilfunktion im Sinne von (a)

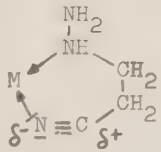


(a)

kann zusätzlich auftreten. Chelate vom Typ (b) und (c) sind von vorneherein nicht auszuschließen. Ihre Stabi-



(b)

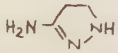
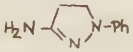
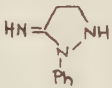


(c)

lität sollte jedoch wegen der zu erwartenden Ringspannungen gering sein. Die $M{\leftarrow}N{\equiv}C{-}CH_2$-Gruppierung ist gewöhnlich linear [52] und erschwert so die Ausbildung von Chelatringen (Ausnahmen s. [52,53]). In Komplexen von Metallcarbonylen und -halogeniden mit dem vergleichbaren Diäthyl-(β-cyanoäthyl)-amin wurden π-gebundene Nitrilgruppen postuliert [54,55].

Tabelle 6:

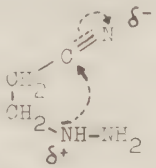
^{1}PMMR-[illegible] und charakteristische IR-Absorptionen von 2-Cyanoäthyl-hydrazin, N-Phenyl-N'-(2-cyanoäthyl)-hydrazin und deren cyclischen Isomeren

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{C\equiv N}$	δ_{NH}	τ_{NH}	$\tau_{CH_2,Ph}$
$H_2NNH-CH_2CH_2CN$	3345 m 3280 m 3190 w	2246 m-s	1615 s	6.35 S,br	7.16 Mu [CH_2]
$PhNHNH-CH_2CH_2CN$	3310 m,br	2248 m	1601 m	6.42 S 4.86 S	7.98 Mu [CH_2N] 7.47 Mu [CH_2C] 3.32 Mu [Ph]
APZ 	n.d.[a)]		n.d.	5.40 S,br	7.58 Mu [CH_2C][b)] 6.92 Mu [CH_2N]
1-Ph-APZ[c)] 	3435 s 33[illegible] m		1660* vs 159[illegible] vs	4.20 S,br	7.20 Mu [CH_2C][b)] 6.46 Mu [CH_2N] 2.95 Mu [Ph]
2-Ph-APZ[c)] 	3285 m 3150 m		1618* vs 1590 vs 1585 vs	4.25 T 3.20 S,br	7.27 Mu [CH_2C][b)] 6.97 Mu [CH_2N] 2.0 Mu [Ph,2 H] 2.8 Mu [Ph,3 H]

a) instabil b) in d^6-DMSO; TMS int. (vergl. [16)]) c) in KBr

*) $\nu_{>C=N-}$

Intramolekulare Wechselwirkungen gemäß



wie sie bei ω-Hydroxy-alkylnitrilen, $HO-(CH_2)_n-CN$ (n = 2 - 4), angenommen werden [56], könnten sich im CEH-Liganden unter Umständen auf die Basizitäten der beiden möglichen Koordinationszentren auswirken.

Die reduzierenden Eigenschaften des Liganden sind bei der Reaktion mit Cu(II), Hg(II), Pt(II) [§] und Fe(III) zu beachten (vergl. [42]).

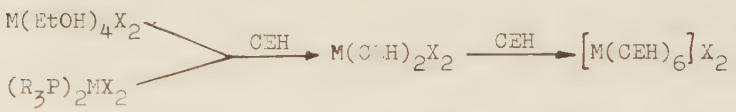
---

§) So erfolgt bei der Reaktion von $(Ph_3P)_2PtCl_2$ mit $MeNHNH_2$ in EtOH Reduktion zum $(Ph_3P)_3Pt$ (vergl. Abschnitt 1.2.3.)

1.2.1.3. Ergebnisse

1.2.1.3.1. Komplexe mit Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) und Cd(II)

Aus den äthanolischen Lösungen der Metallhalogenide MX_2 (M = Co, Ni; X = Cl,Br) werden mit CEH bei Raumtemperatur die Komplexe $M(CEH)_nX_2$ (n = 2, 6) als amorphe oder feinkristalline Niederschläge gefällt. Zu den gleichen Verbindungen gelangt man, wenn die phosphinhaltigen Komplexe $(R_3P)_2MX_2$ (R = Et, Cx, Ph) umgesetzt werden:



Azidoverbrücktes $[(DPE)Ni(N_3)]_2(BF_4)_2$ [58] reagiert ohne Phosphinverlust mit CEH unter Bildung von $[(DPE)Ni(N_3)(H_3N_2CH_2CH_2CN)](BF_4)$. ($\nu^{as}_{N_3}$ = 2050 vs cm^{-1} , ν_{CN} = 2245 m, ν_{NH} = 3345 vw, 3315 w, 3232 w cm^{-1}). Eine Addition der Nitrilgruppe an den Azidliganden zum Tetrazolat tritt nicht auf.

Bei Verwendung der Aquo-Komplexe $MX_2 \cdot y\ H_2O$ (M = Co, Ni) werden Verbindungen $M(CEH)_x(H_2O)_zX_2$ mit schwankendem H_2O-Gehalt erhalten.

Die Umsetzung von Mangan(II)- und Cadmium(II)-halogenid unter obigen Bedingungen in EtOH, bzw. Zink(II)-chlorid in Et_2O liefert farblose Kristalle von $M(CEH)_2X_2$, die sich an der Luft unterschiedlich rasch (Mn $\gg$ Cd $\gtrsim$ Zn) braun färben und zerfließen.

Sämtliche Komplexe sind in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Wasser löst rasch unter Zersetzung, mit Aceton entstehen im Fall von M = Co, Ni tiefgefärbte Lösungen von nicht isolierbaren Hydrazon-Komplexen [59]. Die thermische Stabilität der hier beschriebenen Verbindungen ist gering; die Zersetzungspunkte liegen allgemein bei 1oo - 14o°.

1.2.1.3.2. <u>Komplexe mit Cu^{1+}, Hg_2^{2+}, Fe^{2+}</u>

Bei der Umsetzung der wasserhaltigen Halogenide $FeCl_3$, $CuCl_2$ und HgX_2 (X = Cl, Br, J) mit CEH im Überschuß fallen die CEH-Komplexe der reduzierten Metallionen unter heftiger Gasentwicklung aus. Sie haben die allgemeine Zusammensetzung $M^{n-1}(CEH)_{n-1}X_{n-1}$ (n = 3 für Fe, n = 2 für Cu, Hg):

$$MX_n \cdot y\ H_2O \xrightarrow{n\ CEH} M^{n-1}(CEH)_{n-1}X_{n-1} + y\ H_2O$$

Setzt man direkt mit $Cu^{I}Cl$ bzw. $Hg_2^{I}Cl_2$ im molaren Verhältnis 1:1 um, so erfolgt Reduktion zum Metall, aber keine Komplexbildung (vergl. [37]).
Die Komplexe $Hg_2(CEH)_2X_2$ sind äußerst instabil und konnten nicht analysenrein erhalten werden. Sie zerfallen schon nach wenigen Minuten unter Hg^0-Abscheidung. Ihre Stabilität nimmt in der Reihe X = J > Br > Cl ab.

Mit Cu^{2+} verläuft die Komplexbildung vermutlich über die reaktive Zwischenstufe des Cu^{I}-(2-Cyanoäthyl-diimin)-chlorids <u>1</u> . Bei der Umsetzung von $MeNH_2$ mit Cu^{2+} in wäßriger Phase beobachteten DIELS et al. [6o]

das Auftreten eines braunroten, sehr zersetzlichen Niederschlags. Farbe und Reaktivität dieses Niederschlags sprechen für ein Diimin-Addukt [61]. Analoge Beobachtungen werden bei der Reaktion mit CEH in neutralem oder alkalischem Medium gemacht. Ein instabiles, braunrotes Zwischenprodukt wird durch überschüssiges CEH unter Gasentwicklung schnell zum unlöslichen, weißen $Cu^{I}(CEH)Cl$ 2 zersetzt. In der Mutterlauge läßt sich gaschromatographisch neben nicht identifizierten Produkten EtCN nachweisen. Das Auftreten von Propionitril spricht für einen Zweielektronen-Mechanismus der Hydrazin-Oxidation mit Diimin als Zwischenstufe [62]:

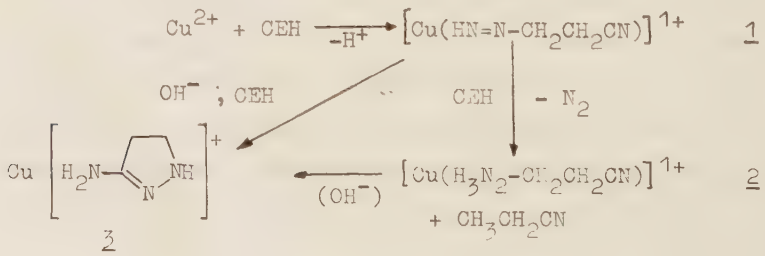
$$R\text{-}NH\text{-}NH_2 \longrightarrow R\text{-}N{=}NH + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

$PhNHNHCH_2CH_2CN$ reagiert in alkoholischer Lösung mit $CuCl_2$ in erwarteter Weise zum Cu^{I}-Azokomplex:

$$PhNHNHCH_2CH_2CN + Cu^{2+} \xrightarrow[-H^+,\,-1/2\,H_2]{} Cu(PhN{=}NCH_2CH_2CN)^+$$

$$(\nu_{N=N} = 1491\ cm^{-1})$$

Die Gegenwart von Hydroxyl-Ionen führt nicht zur Bildung des CEH-Komplexes. Es entsteht das unlösliche CuCl-Aminopyrazolin-Addukt 3 , das vermutlich über die basenkatalysierte Cyclisierung [63,64] des CEH-Liganden in 2 gebildet wird:



1.2.1.3.3. Diskussion der IR-Spektren von CEH-Komplexen

Alle in Tab. 7 aufgeführten Verbindungen des Typs $M(CEH)_nX_n$ (n = 1, 2) weisen in ihren IR-Spektren (KBr-Preßling) eine mittelstarke ν_{CN}-Absorption auf, die gegenüber der im freien CEH-Liganden (ν_{CN} = 2246 cm^{-1}) um maximal 4 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Für M = Co, Ni beobachtet man eine Aufspaltung dieser Bande und eine Verschiebung um ca. 35 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen. In diesen beiden Fällen darf daher partielle σ-Koordination über den Cyano-Stickstoff angenommen werden [52].

Da in allen Komplexen dieser Zusammensetzung die Verschiebungen der ν_{NH} bzw. δ_{NH} gegenüber dem freien Liganden nach niedrigeren Frequenzen etwa von der gleichen Größenordnung sind, kann allgemein auf Koordination über den alkylsubstituierten Hydrazin-Stickstoff geschlossen werden. Das Gleiche gilt auch für Verbindungen der Zusammensetzung $M(CEH)_6X_2$ (M = Co, Ni).

Die mittelstarken bis starken Banden bei ca. 900 cm^{-1} werden im Einklang mit Deuterierungsversuchen der ν_{N-N}-Streckschwingung zugeordnet. Ihre tiefe Lage beweist die Einzähnigkeit des Hydrazins in den vorliegenden Komplexen [34]. Bei dem Salz cis-$[CoClen_2(MeNHNH_2)]Cl_2$ [65] wurde ν_{N-N} bei 861 cm^{-1} gefunden, und das von NICHOLLS et al. dargestellte $CoCl_2(MeNHNH_2)_2$ [37] weist eine starke Absorption bei 885 cm^{-1} auf, die der N-N-Einfach-

Tabelle 7:

Charakteristische IR-Absorptionen[a)] [cm^{-1}] von Metallkomplexen des 2-Cyanoäthyl-hydrazins

a) $M(CEH)_nX_n$ [n = 1,2; M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(I), Zn(II), Cd(II), Hg(I)]

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{C\equiv N}$	δ_{NH}	ν_{N-N}	Farbe
MnL_2Cl_2	3280 vs 3230 vs 3170 s	2248 m	1578 s	891 m	farblos
MnL_2Br_2	3295 vs 3195 vs 3150 s	2247 m	1578 s	889 m	farblos
FeL_2Cl_2	3275 vs 3215 vs 3150 s	2249 m	1592 s	892 m	farblos
CoL_2Cl_2	3270 vs 3215 vs 3150 s	2279 w-m 2250 m	1590 s	897 m	blaßblau
$CoL_2(NCS)_2$[b)]	3295 vs 3210 sh 3150 s	2248 w 2277 w	1621 br 1571 s	895 w	stahlblau
NiL_2Cl_2	3270 vs 3210 vs 3145 s	2284 w-m 2250 m	1590 s	902 m	blaßtürkis
NiL_2Br_2	3270 vs 3205 sh 3130 s	2280 m 2245 m	1590 s	898 m	blaßblaugrün

Tabelle 7 - Fortsetzung

Verbindung	ν_{NH}			$\nu_{C\equiv N}$	δ_{NH}	ν_{N-N}	Farbe
CuLCl	3285 vs 3260 vs	3205 vs	3130 m	2249 m	1581 s	923 s	farblos
ZnL_2Cl_2	3290 vs 3260 vs	3215 s	3140 s	2248 m	1608 s 1599 vs	888 m	farblos
CdL_2Cl_2	3285 vs 3265 vs	3215 s	3130 w 3160 m	2245 m	1611 m 1590 vs	872 m 897 w	farblos
HgLJ	3295 vs	3215 vs	n.d.	2249 m	1605 s	889 m	tiefgelb

a) KBr-Preßling

b) ν_{NCS} = 2062 vs; δ_{NCS} = 472 w-m

Tabelle 8 :

Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Metallkomplexen des Cyanoäthyl-hydrazins

b) $M(CEH)_6X_2$ (M = Co(II), Ni(II); X = Cl, Br) [a)]

Verbindung	ν_{NH}	$\nu_{C\equiv N}$	δ_{NH}	ν_{N-N}	Farbe
CoL_6Cl_2	3290 s 3235 sh 3220 vs 3135 s 3100 s	2258 s 2248 s	1610 vs 1600 sh	884 m	schwachrosa
CoL_6Br_2	3285 s 3235 sh 3222 vs 3135 m-s 3105 m	2255 m-s 2245 m-s	1607 vs 1594 m	881 m	schwachrosa
NiL_6Cl_2 [b)]	3290 s 3245 vs 3220 vs 3142 s 3102 m-s	2255 s 2248 s	1612 vs 1598 m	888 m 909 m	blaßviolett
NiL_6Br_2	3290 s 3242 vs 3220 vs 3135 s 3105 m	2255 s 2247 s	1608 vs	881 m	blaßviolett

a) KBr-Preßling

b) deuteriert: 3210 (ν_{NDH} ?); 2445, 2415, 2400 sh, 2295 (ν_{ND})

bindung zugeordnet werden kann. In Komplexen des Pentafluorphenyl-hydrazins werden die ν_{N-N}-Banden des einzähnigen Liganden bei 95o ± 1o cm^{-1} beobachtet [42].

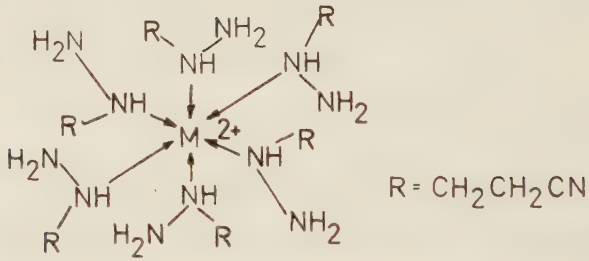
Bei den Komplexen des Typs $M(CEH)_6X_2$ (Tab. 8) liegen sowohl die ν_{NH} als auch die δ_{NH} bei kleineren Wellenzahlen als bei $M(CEH)_2Cl_2$. Die NH-Deformationen sind dabei zusätzlich aufgespalten. Ebenfalls verdoppelt sind die Absorptionen der Nitril-Funktion. Diese Aufspaltungen um ca. 1o cm^{-1} bei den Komplexen $M(CEH)_6^{2+}$ sind vermutlich auf Gittereffekte zurückzuführen. Eine koordinative Wechselwirkung der Nitrilgruppe mit dem Metallion kann hier wegen der zu geringen Verschiebungen ausgeschlossen werden.

1.2.1.3.4. Strukturen der Metallkomplexe mit 2-Cyanoäthylhydrazin

1.2.1.3.4.1. $M(CEH)_6X_2$ (M = Co, Ni ; X = Cl, Br)

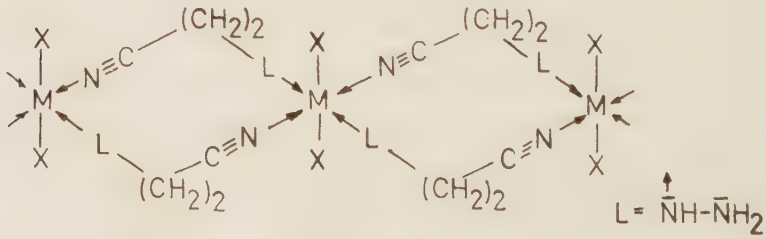
Für die Verbindungsreihe $[M(CEH)_6^{2+}]\,2\,X^-$ ist oktaedrische Struktur anzunehmen. Tatsächlich wird bei $Ni(CEH)_6Br_2$ ein für diesen Strukturtyp charakteristisches magnetisches Moment von 3.32 B.M. gefunden. O_h-Symmetrie in Ni^{2+}-Komplexen läßt je nach Größe des Bahnmoment-Beitrages Werte zwischen 2.8 und 3.4 B.M. erwarten [66]. Die Farben der Verbindungen sind typisch für oktaedrische Koordination der Metallatome. Die Analogie der Schwingungsspektren läßt folgende Struktur für die

gesamte Reihe zu:



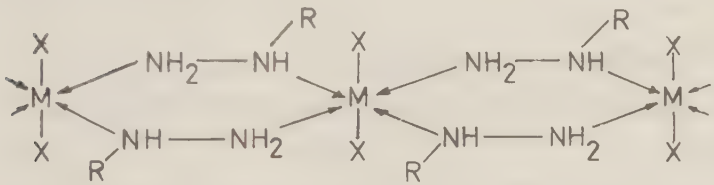
1.2.1.3.4.2. M(CEH)$_2$X$_2$ (M = Co, Ni; X = Cl, Br, SCN)

In den Komplexen M(CEH)$_2$X$_2$ wird auf Grund des magnetischen Moments von Ni(CEH)$_2$Br$_2$ (3.13 B.M.) die mögliche tetraedrische bzw. tetragonal-planare Koordination ausgeschlossen. Auch hier ist O_h-Symmetrie anzunehmen, da für tetraedrische Ni^{2+}-Komplexe Werte von 3.6 bis 4.0 B.M. zu beobachten sind [66]. Die aufgespaltene ν_{CN}-Absorption in den IR-Spektren von diesen Komplexen stützt die Annahme einer polymer-oktaedrischen Struktur, in der das Hydrazin über die Nitrilgruppe als Brückenligand fungiert:



Auf diese Weise verbrückte Strukturen stehen im Einklang mit der Schwerlöslichkeit und Zersetzlichkeit der Kom-

plexe. Die beobachtete Abhängigkeit der Komplexfarbe vom Gegenion X^- stützt die Annahme einer nicht-ionischen Struktur. In $Co(CEH)_2(NCS)_2$ liegt N-gebundenes Isothiocyanat vor (Zuordnung von δ_{NCS} nach [67]). Da die Zuordnung einer ν_{M-X} im Frequenzbereich 5oo - 2oo cm^{-1} unsicher ist, können zusätzlich halogen-verbrückte Systeme nicht ausgeschlossen werden. Brücken über den Amino-Stickstoff des Hydrazins sind jedoch wahrscheinlicher; sie werden auch für die analogen Methyl-hydrazin-Komplexe [37] angenommen:

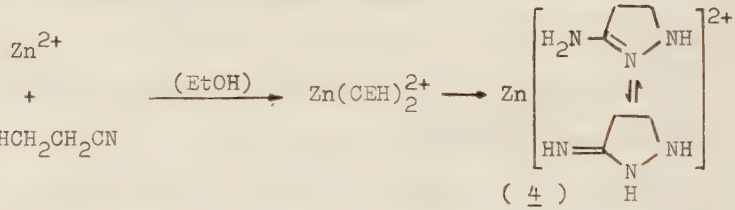


1.2.1.3.4.3. $\underline{M(CEH)_2X_2}$ (M = Mn, Fe, Zn, Cd)

Die IR-Spektren dieser Komplexe sprechen gegen eine teilweise Verbrückung über den Nitril-Stickstoff wie bei den Co(II)- und Ni(II)-Komplexen der gleichen Zusammensetzung. Es können daher nur halogen- und/oder hydrazin-verbrückte Polymere mit tetraedrischer bzw. oktaedrischer Koordination angenommen werden.

1.2.1.3.5. Reaktion von 2-Cyanoäthyl-hydrazin mit Zn^{2+} in Äthanol

Zn^{2+} bildet mit 2-Cyanoäthyl-hydrazin in EtOH nur intermediär einen Komplex des Typs $M(CEH)_nX_n$. Nach Zugabe des Liganden zur alkoholischen Lösung des Zn(II)-Salzes fällt das farblose $Zn(CEH)_2Cl_2$, das sich innerhalb einer Stunde in den unlöslichen, farblosen Komplex (4) des 3-Amino-pyrazolins umwandelt:

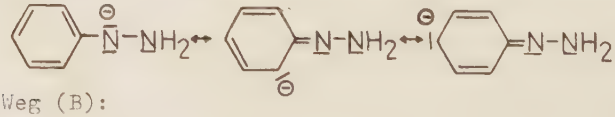


(4)

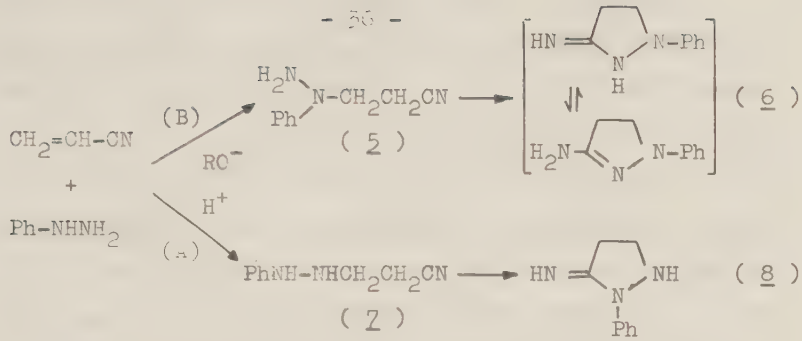
Die Isolierung des $Zn(CEH)_2Cl_2$ gelingt jedoch bei heterogener Umsetzung in aprotischen Lösungsmitteln wie THF oder Et_2O.

3-Amino-pyrazolin-(2) ist im freien Zustand instabil [68] und nur in Form seiner 1-N- bzw. 2-N-Aralkylderivate und seiner mineralsauren Salze beschrieben [51,57].

DORN et al. untersuchten die schon früher beschriebene Cyclisierung [69] von 2-Cyanoalkyl-hydrazinen [63,70-72] zu substituierten 3-Amino-pyrazolinen und 3-Imino-pyrazolidinen: So reagiert Phenylhydrazin mit Acrylnitril im neutralen oder sauren Medium gemäß Reaktionsweg (A). Im basischen - wegen der Resonanzstabilisierung des Anions

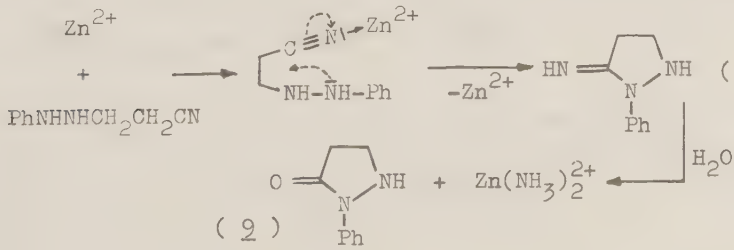


gemäß Weg (B):



Hinweise über die Cyclisierung von CEH in Gegenwart von Zn^{2+} gibt die Umsetzung mit N-Phenyl-N'-(2-cyanoäthyl)-hydrazin in alkoholischer Lösung. Sie verläuft bei Raumtemperatur langsam nach (A): nach 5 d kann man etwa 5o%-igen Umsatz erreichen. Spektroskopisch kann neben 2-Phenyl-3-imino-pyrazolidin (2-Ph-APZ)(8) ein Zn^{2+}←N≡C-$CH_2CH_2NHNHPh$-Addukt nachgewiesen werden, das sich durch eine ν_{CN}-Bande bei 2295 cm^{-1} ausweist. Die Verschiebung der Nitrilbande nach höheren Wellenzahlen um ca. 4o cm^{-1} gegenüber dem freien Liganden ist charakteristisch für σ-Koordination über den Nitril-Stickstoff.[52].

Wird die gleiche Reaktion in einem $EtOH/H_2O$-Gemisch unter Rückfluß durchgeführt, so kann man $Zn(NH_3)_2Cl_2$ und 2-Phenyl-pyrazolidon-(3) ($\nu_{C=O}$ = 1677 cm^{-1}) als Hydrolyseprodukte von (8) [72] isolieren:

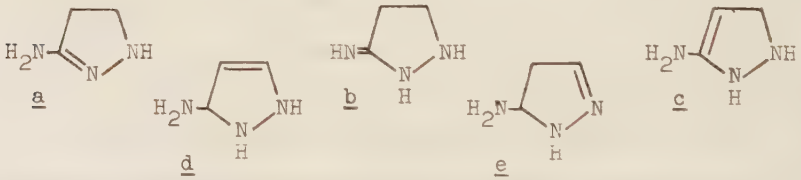


Die Cyclisierung von CEH in EtOH erfordert gewöhnlich drastische Bedingungen wie Rückfluß [69] oder H^+-Katalyse durch Mineralsäure [63]. Zink(II)-ionen katalysieren offenbar bei milden Bedingungen.

Cyclisierungen dieser Art, die durch Zn^{2+} beschleunigt werden, kennt man z.B. bei mehrfunktionellen Isocyaniden [73] und bei der Reaktion von ω-Hydroxy-alkylaminen mit Nitrilen [74]. In beiden Fällen entstehen 2-Oxazoline. In vergleichbarer Weise reagieren Nitrile mit Diaminen oder Aminothiolen zu Imidazolinen-(2) bzw. Thiazol-2-inen [75,76] bereits ohne Zn^{2+}-Katalyse.

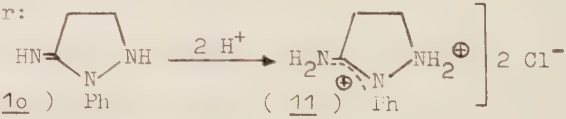
1.2.1.3.5.1. Bindungsverhältnisse in Komplexen des 3-Amino-pyrazolin-(2)

Der freie Ligand 3-Amino-pyrazolin-(2) bevorzugt von den theoretisch möglichen fünf Tautomeren die Formen a und b



Ähnliche Verhältnisse werden bei den Amino-isoxalinen gefunden [77].

2-Ph-APZ liegt auf Grund seines ^{1}HNMR-Spektrums [57] in der Iminoform (1o) vor:



Die Struktur seines Chlorhydrats wird mit (11) angegeben.

Andererseits werden 3-Amino-1-phenyl-pyrazoline-(2) an 1-N

alkyliert [78] bzw. protoniert [57]:

R = CH_3, H

Die Anwesenheit der Amino-Gruppe in $Zn(APZ)Cl_2$ (4) läßt sich durch partielle Deuterierung anhand des IR-Spektrums nachweisen (vergl. [77,79]):

Tabelle 9 :

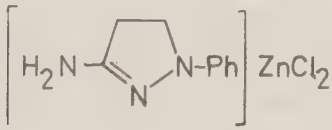
IR-Absorptionen von 3-Amino-pyrazol-2-in-Komplexen [cm^{-1}]

Verbindung [a]	ν_{NH_2}				$\nu_{>C=N-}$	δ_{NH}
$Zn(APZ)Cl_2$ [b]	3405	3320	3260	3190 3150	1648	1581
$Zn(1\text{-}Ph\text{-}APZ)Cl_2$	3390	3315			1640	1572
Cu(APZ)Cl	3370	3355	3275 3240	3190 3145	1641	1583

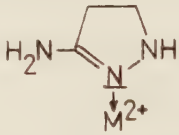
a) KBr-Preßling

b) deuteriert: 3355 (ν_{NHD}); 2555, 2480, 2458, 2410 (ν_{ND_2})

Die Imino-Form b kann daher ausgeschlossen werden. 2-Phenyl-3-imino-pyrazol-2-idin bildet mit Zn^{2+} keinen stabilen Komplex; die Hydrolyse von (8) bei der Cyclisierung von 2-Ph-APZ spricht ebenfalls gegen eine Komplexbildung. Dagegen gelingt die Isolierung des Zn-Komplexes mit N-1-Phenyl-3-amino-pyrazol-2-in :

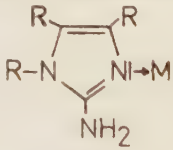


Diese Befunde sprechen für eine Koordination des Metalls am endocyclischen, sp^2-hybridisierten N-Atom des Tautomeren a:



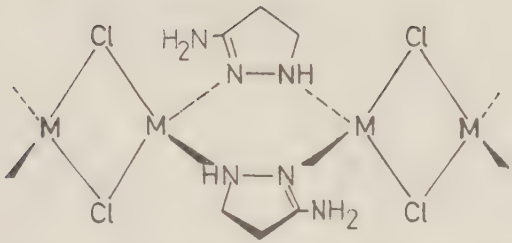
Die sterisch anspruchsvolle Phenyl-Gruppe am N-2-Stickstoffatom läßt keine Wechselwirkung mit dem Metall zu, die zur Bildung eines stabilen Komplexes führen würde. Darüberhinaus ist durch den (-I)-Effekt des Arylsubstituenten mit einem Absinken der Elektronendichte zu rechnen, die sich auf die Komplexbildung ungünstig auswirken würde.

π-Elektronendichteberechnungen an den verwandten 2-Aminoimidazolen [80] zeigen, daß die höchste effektive negative Ladung auf dem nicht-substituierten, endocyclischen N-3-Atom konzentriert ist. Dieses Atom dient auch als Koordinationszentrum:



In Metallkomplexen mit 2-Amino-benzothiazolen wirkt der elektronenreichere Ring-Stickstoff ebenfalls als Donoratom innerhalb des cyclischen Amidin-Systems [81].

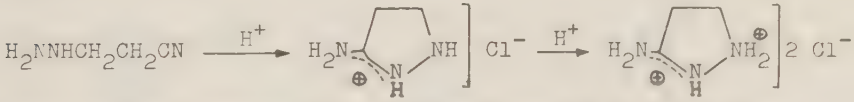
Im vorliegenden Fall der Komplexe des 3-Amino-pyrazol-2-ins kann Brückenbildung über beide Ring-Stickstoffatome nicht ausgeschlossen werden:



Sowohl die Schwerlöslichkeit, als auch der Einbau maximal eines Ligandenmoleküls sprechen dafür. Molmassebestimmungen sind wegen der extremen Zersetzlichkeit des Komplexes nicht sinnvoll.

1.2.1.3.6. Protonierung von CEH-Komplexen

2-Cyanoäthyl-hydrazin lagert sich im sauren Medium in das 3-Amino-pyrazolinium-Kation um [63,70-72]:



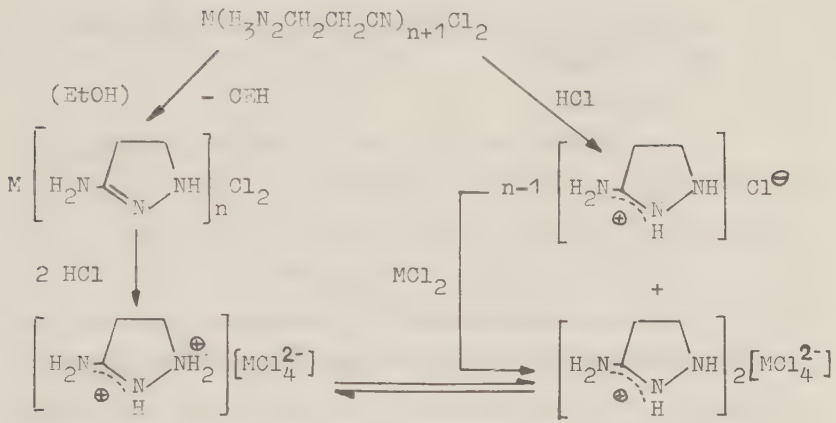
Ganz ähnlich reagieren die CEH-Komplexe L_nMCl_2 (M = Co, Ni, Zn; n = 2 und/oder 6) in THF- oder EtOH-Suspension mit trockenem Chlorwasserstoff. Es bilden sich die 3-Amino-pyrazolinium-metallate $[APZH]_2[MCl_4]$ (12) bzw. $[APZH_2]MCl_4$ (13) im Gemisch mit Amino-pyrazolinium-hydrochlorid; auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeiten in EtOH können die Salze voneinander getrennt werden. Die Produkte $[APZH]_2[MCl_4]$ sind unabhängig durch doppelte Umsetzung zugänglich. Daher kann die Bildung von Imidoäthern und deren Folgeprodukte einer "PINNER-Reaktion" [82] ausgeschlossen werden:

Tabelle 10:

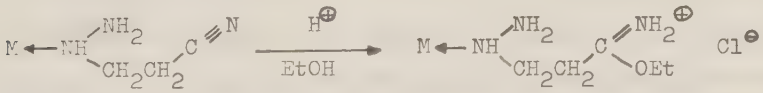
IR-Spektren [cm^{-1}] von Amino-pyrazolinium-metallaten [a)]

Verbindung	ν_{NH}			$\nu_{>C=N-}$	δ_{NH}	Farbe
$[APZH]_2[CoCl_4]$	3340 3165 2700	3290 3015	3255 2760	1644	1595	tiefblau
$[APZH]_2[NiCl_4]$	3360 2700 2500	3270	3105	1642	1591	hellgelb
$[APZH_2]\ [Co(SO_4)_2]$	3300 br 2750 2690			1646	1595	rosa
$[APZH_2][ZnCl_4]$	3390 3215 3035	3305 3175	3260 3085	1642	1591	farblos

a) KBr-Preßling



Das Lösungsmittel EtOH nimmt an der Reaktion daher nicht teil; d.h., das Metall stellt hier keine "Schutzgruppe" der Hydrazin-Funktion zur Verhinderung der Cyclisierung zum Amino-pyrazolin dar:



W.RIEBER erhielt bei der Protonierung von $(C_6F_5NHNH_2)_2CoCl_2$ mit HCl das Hydrazinium-Salz $[C_6F_5NHNH_3]_2[CoCl_4]$[42].

1.2.2. Komplexe des 3,3-Pentamethylen-diaziridins mit Co(II) und Ni(II)

1.2.2.1. Einleitung

Metallkomplexe mit cyclischen, aliphatischen Hydrazinen sind bisher nicht beschrieben. Schon 1,1-alkylsubstituierte Derivate des Typs $(CH_2)_nN-NH_2$ (n = 4 - 6) zeigen trotz relativ hoher Basizität [83] (pK_a = 7.5 - 7.9) gegenüber Ni^{2+} in wäßriger Lösung keinerlei Neigung zur Komplexbildung [83]. Da die Koordination des Metalls am alkylierten N-Atom erfolgen sollte, sind wohl sterische Faktoren für die Passivität solcher Systeme verantwortlich.
Auch von N,N'-alkylsubstituierten Hydrazin-Derivaten konnten bisher keine stabilen Übergangsmetallkomplexe dargestellt werden.
Alicyclische Imine, $(CH_2)_nNH$, (n = 2 - 5), zeigen mit Ausnahme des Aziridins (n = 2) eine hohe, mit zunehmender Ringgröße kaum veränderliche Basizität [84,85] (pK_a bei 11.2). Allein von Aziridin (pK_a = 7.98) sind stabile Metallkomplexe beschrieben [86,87].

Die alicyclischen Hydrazine weisen ähnliche Verhältnisse auf. Ihre extreme Instabilität erschwert jedoch quantitative Untersuchungen. Die Basenstärke des leicht zugänglichen 3,3-Pentamethylen-diaziridins (PMDA) [88] und einiger seiner N-Alkylderivate nimmt mit zunehmender Alkylierung zu (s. Tabelle 11):

Tabelle 11:

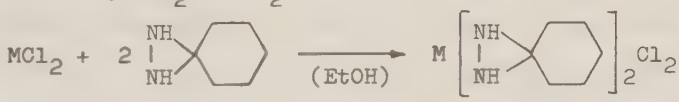
pK_a-Werte cyclischer Hydrazine

Verbindung	HN-NH	HN-N-Me	HN-N-Bu	HN-NH	HN-NH
pK_a	4.5o	5.12	6.o3	7.6	7.7
Lit.:	89)	89)	89)	9o)	9o)

Im Vergleich zu den pK_a-Werten der 5- und 6-gliedrigen Cyclen liegt der Wert für PMDA extrem niedrig.

1.2.2.2. Ergebnisse

Werden die äthanolischen Lösungen von MCl_2 (M = Co, Ni) mit 3,3-Pentamethylen-diaziridin versetzt, so bilden sich die schwerlöslichen Addukte der Zusammensetzung $MCl_2(PMDA)_2$:



Die Farben der Komplexe sind typisch für eine polymer-oktaedrische Struktur. $Co(PMDA)_2Cl_2$ besitzt dem entsprechend [66] ein magnetisches Moment von 5.o9 B.M.[§] mit hohem Bahnmomentanteil. In den IR-Spektren (KBr-Preßling) der Verbindungen $M(PMDA)_2Cl_2$ beobachtet man die ν_{NH}-Absorptionen bei 3177 m, 3115 m $[cm^{-1}]$ (M = Co) bzw. bei 318o m und 3118 m $[cm^{-1}]$ (M = Ni) gegenüber 317o m-s,br $[cm^{-1}]$ im freien Liganden.

---

§) $293^{o}\chi_g = 25.42 \cdot 1o^{-6} [cm^3 Mol^{-1}]$

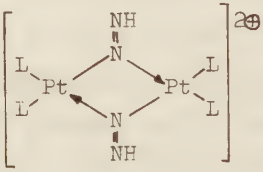
$77^{o}\chi_g = 65.99 \cdot 1o^{-6} [cm^3 Mol^{-1}]$

1.2.3. Zur Reaktion von Hydrazin mit $(Ph_3P)_2PtCl_2$: Die Reaktivität des Diimido-platin(II)-Kations

1.2.3.1. Einleitung

Die Reduktion von cis-L_2PtCl_2 (L = Aralkylphosphin) in alkoholischer Suspension mit 85%-igem Hydrazin-hydrat führt über die Zwischenstufen der Pt(II)-hydrazin- und Pt(II)-hydrazido-Komplexe zu dem dimeren, kationischen Diimido-platin(II) [91,92]:

$$2\ \text{cis-}L_2PtCl_2 \xrightarrow[(EtOH)]{N_2H_4} 2\left[L_2Pt(N_2H_4)Cl\right]^{\oplus} \longrightarrow \left[L_2Pt(NHNH_2)\right]_2^{2\oplus}$$

$\longrightarrow$ 

Diimido-platin(II) zersetzt sich - vor allem in der Wärme - unter Stickstoff-Entwicklung zum entsprechenden Hydrido-Komplex, der seinerseits die Vorstufe für Pt(0)-Spezies darstellt [93]:

$$\left[L_2Pt(N{=}NH)\right]_2^{2\oplus} \xrightarrow{-N_2} 2\ L_2PtH^{\oplus}$$

Zersetzungen dieser Art sind von Azokomplexen $L_3Pt\text{-}N{=}NR^{+}$ bekannt [94].

Erste Untersuchungen der Reaktivität des Diimid-Liganden gegenüber Elektrophilen [91,92] zeigten, daß er als einfachster Pt(II)-Azokomplex, ähnlich $L_3Pt\text{-}N{=}NR^{+}$ (R = Aryl), mit HBF_4 zum Diimin-Addukt protoniert werden kann [92]:

$$\left[L_nPt\text{-}N{=}NR\right]^{\oplus} + H^{\oplus} \longrightarrow \left[L_nPt(HN{=}NR)\right]^{2\oplus}$$

(R = Aryl: n = 3; R = H: n = 2)

Mit HX (X = Cl,Br,J) wird der instabile Ligand jedoch sofort irreversibel zu Hydrido-Komplexen zersetzt:

$$[L_2Pt\text{-}N{=}NH]_2^{2\oplus} + HX \xrightarrow{-H^{\oplus},-N_2} 2\ \underline{trans}\text{-}L_2PtXH$$

Das nur bei tiefer Temperatur isolierbare Chlorid [91,92], $[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2Cl_2$, zeigt bereits gegenüber schwachen Donormolekülen wie Benzol oder Aceton/H_2O bemerkenswerte Reaktivität: es zersetzt sich rasch unter N_2-Abgabe.

Gegenüber starken Nukleophilen war daher eine hohe Reaktionsbereitschaft des Liganden zu erwarten. Sein Verhalten gegenüber Wasserstoffgas sollte darüberhinaus über seine Stellung innerhalb der Reihe der bislang beschriebenen Pt(II)-Azokomplexe Aufschluß geben. Die Reaktion

$$\begin{array}{c} p\text{-}FC_6H_4\text{-}N{=}N^{\oplus} \\ + \\ (Et_3P)_2PtClH \end{array} \longrightarrow \left[p\text{-}FC_6H_4N{=}NH\rightarrow \begin{array}{c} PEt_3 \\ | \\ PtCl \\ | \\ PEt_3 \end{array}\right]^{\oplus} \xrightarrow{H_2} \left[p\text{-}FC_6H_4NH\text{-}NH_2\rightarrow \begin{array}{c} PEt_3 \\ | \\ PtCl \\ | \\ PEt_3 \end{array}\right]^{\oplus}$$

$$\xrightarrow{H_2} p\text{-}FC_6H_4NH\text{-}NH_2 + p\text{-}FC_6H_4NH_2 + NH_3 + (Et_3P)_2PtClH$$

wurde als Modell für eine Teilreaktion bei der biologischen N_2-Fixierung aufgefaßt [95].

Kationische Komplexe des Typs $L_3Pt\text{-}N{=}NR^{\oplus}$ reagieren mit H_2 in MeOH-Suspension unter Freisetzung von Stickstoff zu NH-freien Aromaten und Hydrido-Komplexen [94]:

$$L_3Pt\text{-}N{=}NR^{\oplus} + H_2 \longrightarrow L_3PtH^{\oplus} + N_2 + RH$$

(R = Aryl)

1.2.3.2. Reaktivität gegenüber Nukleophilen

Das Diimido-platin(II)-Kation reagiert mit starken Nukleophilen $X^{\ominus}$ in alkoholischer Lösung unter N_2-Entwicklung und Bildung der Hydrido-Komplexe trans-$(Ph_3P)_2Pt(X)H$ (X = Cl,Br,J); in anderen Fällen (X = NCO,NCS,N_3 und $SnCl_3$) entstehen Gemische der Hydrido-Komplexe mit den cis-$(Ph_3P)_2PtX_2$-Verbindungen:

$$[L_2Pt\text{-}N{=}NH]_2^{2\oplus} \longrightarrow 2\ L_2PtXH \qquad (\ L = PPh_3,\ PPh_2Me\ )$$
$$[L_2Pt\text{-}N{=}NH]_2^{2\oplus} \longrightarrow L_2PtXH + L_2PtX_2$$

Erhitzt man eine DMF-Lösung von $[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2Y_2$ (Y = BPh_4,BF_4) auf ca. 60°, so werden tief-orangerote Lösungen erhalten, aus denen die schwach-gelben, kationischen Komplexe $(Ph_3P)_2PtH(DMF)^{\oplus}Y^{\ominus}$ isoliert werden können. Im Fall von $[(PhMe_2P)_2Pt(N{=}NH)]_2^{2\oplus}$ reicht bereits längeres Stehen bei Raumtemperatur in einem Aceton-Wasser-Gemisch zur Bildung des Hydrido-Komplexes $(PhMe_2P)_2PtH(H_2O)^{\oplus}$ aus [92].

$\{[(p\text{-}F\text{-}C_6H_4)_3P]_2Pt(N{=}NH)\}_2Cl_2$ bzw. $\{[(p\text{-}Cl\text{-}C_6H_4)_3P]_2Pt(N{=}NH)\}_2Cl_2$ sind oberhalb -20°C nicht beständig. Bei der Reduktion der entsprechenden cis-L_2PtCl_2-Verbindungen mit $N_2H_4 \cdot H_2O$ in Alkohol können daher nur die L_3Pt^0-Komplexe erhalten werden [92]. Die ausreichend hohe Nukleophilie des Chlorid-Gegenions bewirkt hier offenbar die rasche Selbstzersetzung des Liganden zum Hydrido-Komplex, der sich seinerseits leicht zu L_2Pt^0, und weiter zu L_3Pt^0 reduzieren läßt.

1.2.3.3. Reaktivität gegenüber Wasserstoff

Wird cis-$(Ph_3P)_2PtCl_2$ unter H_2-Atmosphäre mit Hydrazin in EtOH reduziert, so entsteht eine grün-gelbe Lösung, die vermutlich die instabile Hydrazido-platin(II)-Zwischenstufe enthält. Aus dieser Lösung wird bei längerem Stehen oder bei Zugabe eines Überschusses BF_4^- bzw. BPh_4^- das gelbe Diimido-Kation unter Wasserstoff-Entwicklung gebildet. Da man die grün-gelbe Lösung auch erhält, wenn man in frisch bereitete EtOH-Lösungen von $[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2\,Cl_2$ Wasserstoff einleitet, kann eine reversible Reaktion des Diimido-Liganden im ersten Schritt der Hydrierung angenommen werden:

$$[(Ph_3P)_2Pt\text{-}N{=}NH]_2^{2\oplus} \underset{-H_2}{\overset{H_2}{\rightleftharpoons}} [(Ph_3P)_2Pt\text{-}NH\text{-}NH_2]_2^{2\oplus}$$

Verlängerung der Reaktionszeit führt zu einer tiefgelben, an der Luft zersetzlichen Lösung, deren Farbe sich bei Raumtemperatur langsam nach orange und schließlich orangerot hin vertieft. Wird $[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2(BF_4)_2$ hydriert, so können $N_2H_5BF_4$ und tifgefärbte, phosphinhaltige Platin-(0)-Cluster [96,97] isoliert werden. Der Hydrazido-Ligand wird demnach im zweiten Hydrierungsschritt vollständig abgespalten. Bei der Abspaltung sollten sich Hydrid-Verbindungen vom Typ $(Ph_3P)_2PtH_n$ (n = 2,3) als Vorstufen zu Pt(0)-Komplexen bilden:

$$[(Ph_3P)_2Pt\text{-}NHNH_2]_2^{2\oplus} \xrightarrow[-N_2H_5^{\oplus}]{H_2} 2\,(Ph_3P)_2PtH_n$$

$$\xrightarrow{H_2} (Ph_3P)_2Pt \xrightarrow[-\,PPh_3]{} \text{Cluster}$$

Das ^{1}HNMR-Spektrum der tiefgelben Lösung zeigt jedoch keinerlei Signale, die mit solchen Hydriden korreliert werden könnten. Trotzdem kann deren intermediäre Bildung nicht ausgeschlossen werden. Es ist bekannt, daß L_2PtH_n-Verbindungen nur mit stärker basischen Phosphinen (PEt_3 [98], PCx_3 [99]) stabil sind.
Die Platin-(0)-Cluster werden vermutlich über die Stufe des Bis(triphenylphosphin)-platins(0) gebildet.

1.2.3.4. Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid

Die Reaktion von $[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2^{2+}$ mit CO erweist sich als sehr komplex:
Leitet man CO bei Raumtemperatur in eine CH_2Cl_2-Lösung von $[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2(BF_4)_2$ ein, so wechselt die Farbe der Lösung von hellgelb nach orange. Das IR-Spektrum der Lösung zeigt Carbonyl-Banden bei 1995 cm^{-1} (Schulter bei 2015 cm^{-1}), die einem CO-Addukt des Typs

$$[(Ph_3P)_2Pt(CO)(N{=}NH)](BF_4)$$

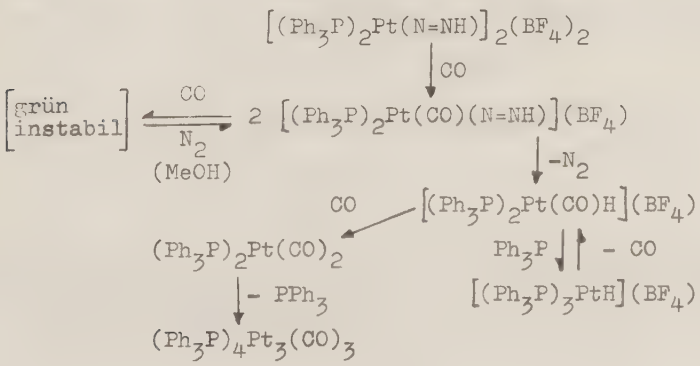
entsprechen. Nach wenigen Minuten bilden sich Absorptionen bei 2070 und 2170 cm^{-1} aus. Dies läßt auf die Bildung des bekannten Kations trans-$[(Ph_3P)_2Pt(CO)H](BF_4)$ [100] schließen. Ähnlich wie beim nucleophilen Angriff von Phosphin auf den Diimid-Komplex (s. Abschnitt 1.2.3.3.) ist auch hier Zersetzung unter N_2-Abgabe anzunehmen:

$$[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2(BF_4)_2 \xrightarrow[-\,2\,N_2]{CO} 2\ [(Ph_3P)_2Pt(CO)H]BF_4$$

Nach 9o Minuten vertieft sich die Farbe der Lösung nach orangerot. Das IR-Spektrum zeigt zusätzliche, starke Absorptionen bei 18o5 cm^{-1} (CO-Brücken). Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden können zwei Produkte isoliert werden: $[(Ph_3P)_3PtH]BF_4$ [1o1] und $(Ph_3P)_4Pt_3(CO)_3$ [1o2] (ν_{CO} = 1854 w, 18o3 s, 1788 s). Der Carbonyl-Cluster entsteht vermutlich aus zunächst gebildetem $(Ph_3P)_2Pt(CO)_2$.

Wird die Reaktion in MeOH ausgeführt, oder verwendet man käufliches Methylenchlorid, das mit 1% EtOH stabilisiert ist, so bilden sich instabile, dunkelgrüne CO-Verbindungen. Sie sind charakterisiert durch IR-Absorptionen bei 171o, 167o und 18oo cm^{-1}, die auf CO-Brücken hinweisen. Durch Einleiten trockenen Stickstoffs werden sie rasch in $[(Ph_3P)_2Pt(CO)(N{=}NH)](BF_4)$ zurückverwandelt.

Folgendes Schema gibt den Reaktionsverlauf zusammenhängend wieder:



Als Nebenprodukt wird in geringer Ausbeute der Komplex $[(Ph_3P)_2Pt(NCO)]_2(BF_4)_2$ [103] (ν_{CO} = 2181, 2169 cm^{-1}) isoliert. Isocyanat kann sich durch Zersetzung des Hydrazido-platin-Komplexes bilden (vergl. [105]), der im Ausgangssystem immer als Verunreinigung vorliegt. Als direkter Nachweis des Hydrazido-Komplexes kann die Reaktion mit $NOBF_4$ gelten, die zu azid-verbrücktem $[(Ph_3P)_2Pt(N_3)]_2(BF_4)_2$ in etwa 10%-iger Ausbeute führt:

$$[(Ph_3P)_2Pt(NHNH_2)]_2(BF_4)_2 \xrightarrow{NOBF_4} [(Ph_3P)_2Pt(N_3)]_2(BF_4)_2$$

Diese Verbindung wurde auf anderem Wege schon früher dargestellt [103].

Bei längeren Reaktionszeiten in MeOH wird die Umwandlung des Isocyanats in Methoxycarbonyl [104] unter Bildung von $[(Ph_3P)_2Pt(CO)(CO_2Me)](BF_4)$ beobachtet (ν_{CO} = 2130, $\nu_{CO'}$ = 1660 cm^{-1}):

$$\begin{array}{l}
1/2\ [(Ph_3P)_2Pt(NHNH_2)]_2(BF_2) \\
\qquad\qquad\qquad \downarrow CO \\
[(Ph_3P)_2Pt(NHNH_2)(CO)](BF_4) \\
\qquad\qquad\qquad \downarrow \\
[(Ph_3P)_2Pt(CONHNH_2)(CO)](BF_4) \quad ? \\
\qquad\qquad\qquad \downarrow \\
1/2\ [(Ph_3P)_2Pt(NCO)]_2(BF_4)_2 \\
\qquad\qquad\qquad \downarrow MeOH,\ CO \\
[(Ph_3P)_2Pt(CO)(CO_2Me)](BF_4)
\end{array}$$

IR-Banden, die bei 1710 cm^{-1} beobachtet werden, stehen mit der Bildung von $[L_2Pt(NHCO_2Me)]^{\oplus}$- oder $[L_2Pt(CONHNH_2)]^{\oplus}$-Spezies im Einklang. Sie sind jedoch nicht isolierbar.

1.3. Darstellung und Eigenschaften von Metallkomplexen mit mehrfunktionellen Alkyl-Liganden

1.3.1. Einleitung

Oxidative Additionen von Alkylhalogeniden an d^8- und d^{10}-Metall-Komplexe (Ir(I), Pd(0), Pt(0)) sind seit langem Gegenstand zahlreicher, vor allem mechanistischer Untersuchungen [106-112]:

$$R_3P-(CR'_2)_n-X + M^{n+}L_m \xrightarrow[-2L]{} R_3P-(CR'_2)_n-M^{(n+2)+}L_{m-2}X$$

Die Einführung eines Restes R, der eine funktionelle Gruppe Y (z.B. -CN, -SCN, -CO-R'' usw.) trägt, sollte einen Weg zu neuen Liganden und zu Reaktionen von Y am metallgebundenen Liganden eröffnen:

$$Y-(CR'_2)_n-X + M^{n+}L_m \xrightarrow[-2L]{} Y-(CR'_2)_n-M^{(n+2)+}L_{m-2}X$$

Über die Verwendung mehrfunktioneller Halogenalkyle als Addenden an niederwertige Metallkomplexe liegt bislang nur wenig Material vor:

So wurden α-Chloraceton [113] und ω-Chlor-alkyl-nitrile an Rh(I), Ir(I), und/oder Pd(0), Pt(0) addiert [114-117], die Produkte sind zum Teil jedoch nur unzureichend charakterisiert [113,117].

Überraschend ist die Bildung von $(Ph_3P)_2Ir(CO)(CH_2Cl)$ [118] durch Insertion der CH_2-Gruppe von Diazomethan in die Ir-Cl-Bindung.

J.OSBORN et al. berichten über den radikalischen Mechanismus der oxidativen Addition von optisch aktiven α-Bromestern an Ir(I) und Pt(0) [119].

Die Addition merkurierten α-Chlor-essigesters, $ClHgCH_2CO_2Et$, an $(Ph_3P)_4Pt$ verläuft unter irreversibler Ummetallierung des Liganden [120]:

$$(Ph_3P)_4Pt + HgCl(CH_2CO_2Et) \xrightarrow{(Bz)} (Ph_3P)_2PtCl(HgCH_2CO_2Et)$$
$$\xrightarrow{-Hg} (Ph_3P)_2PtCl(CH_2CO_2Et)$$

Die Reaktivität mehrfunktioneller Alkylhalogenide, $Y-(CR_2)_n-Hal$ ist abhängig von Y und n [121], aber auch die Natur des Halogens ist zu berücksichtigen. Platin-Komplexe mit stark basischen Alkylphosphinen besitzen allgemein eine höhere Rektivität [122]. Im allgemeinen werden die Reaktionen des obigen Typs erleichtert, wenn die Elektronendichte entweder am Metall erhöht, oder am X-Kohlenstoffatom erniedrigt wird. Gewöhnlich wird radikalischer Mechanismus gefunden [121].

1.3.2. Darstellung und Eigenschaften von Cyanomethanid-Komplexen des Platin-(II)

trans-$(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN)$ entsteht bei der oxidativen Addition von α-Chlor-acetonitril an Pt(0) in benzolischer Lösung bei 80° in nahezu quantitativer Ausbeute innerhalb weniger Minuten.
Der Versuch, bei gleichen Bedingungen auch höhere, homologe ω-Cyanoalkyl-chloride $NC-(CH_2)_n-Cl$ oxidativ an $(Ph_3P)_4Pt$ oder $(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$ zu addieren, gelingt nicht.

Auch $(Ph_3P)_2(CO)_2Pt$ verliert bei der Umsetzung mit $NC-(CH_2)_2-Cl$ lediglich ein Molekül CO, ohne ein oxidatives Addukt zu bilden:

$$(Ph_3P)_2PtCl\,(CH_2)_2CN$$
$$\not\uparrow -\,CO$$
$$(Ph_3P)_2Pt(CO)_2 \;+\; Cl(CH_2)_2CN \xrightarrow[-CO]{} (Ph_3P)_2Pt(CO)\;NC(CH_2)_2Cl$$
$$\downarrow$$
$$\underline{cis}-(Ph_3P)_2PtCl_2$$

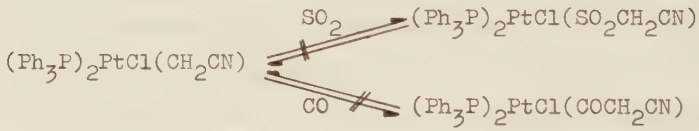
In der Hitze kann nach 24 h auch hier nur <u>cis</u>-$(Ph_3P)_2PtCl_2$ isoliert werden.
Mit dem reaktiveren $(Ph_2MeP)_4Pt$ konnten ROS et al. jedoch kürzlich die Komplexe $(Ph_2MeP)_2PtCl[(CH_2)_nCN]$ (n = 2, 3, 4) erhalten [117].
Die tiefe Lage der ν_{Pt-Cl}-Schwingung (296 cm^{-1}) deutet auf einen hohen trans-Effekt dieses Liganden hin. So ermöglicht der leichte Austausch des <u>trans</u>-ständigen Chlorids in $(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN)$ gegen andere anionischen Nukleophile den Zugang zu weiteren Platin(II)-Komplexen mit Cyanomethanid-Liganden (vergl. [123]).

Unabhängig von unseren Untersuchungen an $NCCH_2$-Komplexen wurde von anderen Autoren die Synthese neuer Verbindungen dieses Typs beschrieben [116,117]. Es soll daher nur kurz auf ihr Bindungsverhalten (anhand von IR-Daten und ihre Reaktivität eingegangen werden (s. Abschnitt 1.3.2.1.)
Der bisher nicht beschriebene Azido-cyanomethanid-Komplex <u>trans</u>-$(Ph_3P)_2Pt(N_3)(CH_2CN)$ entsteht aus dem entsprechenden Chlorokomplex mit $Et_4N^+N_3^-$. Er erweist sich als äu-

ßerst lichtempfindlich und zersetzt sich unter N_2-Abgabe bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten. In Lösung scheint unter Phosphin-Verlust Dimerisierung einzutreten: das Molgewicht wurde in $CHCl_3$ osmometrisch zu 1o81 bestimmt (ber. 8o1).

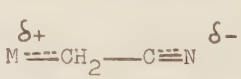
1.3.2.1. Reaktivität des Platin(II)-cyanomethanids

In die Metall-Kohlenstoff-Bindung von Methyl-platin(II)-Verbindungen kann CO oder SO_2 eingeschoben werden [124-127]. Entgegen den Erwartungen findet bei trans-$(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN)$ auch unter Druck (bis zu 5o atm. [116]) keine Insertion gemäß



statt.

OEHME et al. konnten anhand thermischer Zersetzungen zeigen, daß die Stabilität der Metall-Kohlenstoff-Bindung in $(Ph_3P)_2Pd(CH_2CN)$-Komplexen überraschend groß ist. Sie ist größer als die der C-CN-Bindung des organischen Liganden. Die Annahme einer starken Bindungspolarisierung [128] im Sinne von



wird durch die relativ niedrige Lage der ν_{CN} in Cyanomethanid-Komplexen (ca. 22oo cm^{-1} gegenüber 2258 cm^{-1}

im freien Liganden) gestützt; ähnliche Polarisierungen werden auch bei $(Ph_3P)_2Pd(CH{=}CH{-}R)X$ (R = CN,CO_2Me; X = Cl,Br) postuliert [128].

Cyanomethanid, CH_2CN^-, ist isoelektronisch mit NCO^-,N_3^-, NCN^{2-} usw. Es kann formal als ambidentes Pseudohalogenid aufgefaßt werden:

$$\overset{\ominus}{C}H_2{-}C{\equiv}N \longleftrightarrow \overset{\ominus}{\underline{N}}{=}C{=}CH_2 \longleftrightarrow \overset{\ominus}{C}H_2{-}\overset{\oplus}{C}{=}\overset{\ominus}{\underline{N}}$$

Berücksichtigt man die Möglichkeit zur Ausbildung einer stark polaren M-C-Bindung und die Resonanzstabilisierung als Pseudohalogenid, so überrascht es nicht, daß auch Cu(I) eine relativ stabile Verbindung $CuCH_2CN$ bildet [129].

Die Pt-4f-Bindungsenergien §)

	$^4f_{5/2}$	$^4f_{7/2}$
<u>trans</u>-$(Ph_3P)_2Pt(NCO)(CH_2CN)$	76.5	73.3
<u>trans</u>-$(Ph_3P)_2PtBr(CH_2COPh)$	76.3	73.1
<u>trans</u>-$(Ph_3P)_2PtJ(CH_3)$	76.1	72.9
$(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$	76.1	73.2

zeigen, daß Cyano- bzw. Ketomethanid [130]-Liganden wirksame σ-Donoren sind, die die Elektronendichte am Metall erhöhen.

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen legen nahe, daß der CH_2CN-Ligand nicht wie ein organisches Nitril, sondern eher analog den verwandten Pseudohalogeniden reagiert:

---

§) Herrn Dr. F.Holsboer danke ich für die Aufnahme der XPE-Spektren

a) Wird in $(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN)$ das <u>trans</u>-ständige Chlorid gegen N_3^- ausgetauscht, so ist im entstehenden Azido-Komplex die intermolekulare Bildung von Tetrazolat [131] denkbar:

$$(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN) \xrightarrow[-Cl^-]{N_3^-} n\ N_3Pt(PPh_3)_2(CH_2CN)$$

Selbst nach 1o Tagen unter Rückfluß in einem Benzol-Methylenchlorid-Gemisch tritt jedoch keine Reaktion ein. Dies spricht für eine Polarisierung des Liganden im OEHMEschen Sinne zugunsten einer elektronenreichen CN-Gruppierung. Elektronenreiche Nitrile sind erfahrungsgemäß zum Ringschluß mit Azido-Komplexen nicht befähigt [131]; so reagiert Acetonitril nur sehr langsam.

b) Die saure Verseifung der Nitril-Gruppe mit konzentrierter Mineralsäure gelingt ebensowenig wie die alkalische mit $NaOH/H_2O_2$:

$$(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN) \xrightarrow{H^+/H_2O} (Ph_3P)_2PtCl(CONH_2)$$

Stattdessen wird Cyanomethanid gegen Chlorid ausgetauscht, wenn eine Lösung von $(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN)$ mit konz. HCl behandelt wird. Man isoliert Gemische von <u>cis</u>- und <u>trans</u>-$(Ph_3P)_2PtCl_2$.

In vergleichbarer Weise reagiert der Komplex mit CH_3J in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zu $(Ph_3P)_2PtJ_2$.

c) Die Umsetzung des Cyanomethanids mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat in

CH_2Cl_2 führt nicht zur erwarteten N- oder C-Alkylierung des Liganden. Vielmehr erfolgt Chlorid-Abstraktion (als EtCl) und Bildung des verbrückten Komplexes

$$2\,(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN) \xrightarrow[\substack{-\,Et_2O \\ -\,EtCl}]{Et_3O^+} \left[\begin{array}{l} Ph_3P \diagdown \quad \diagup CH_2CN \searrow \quad \diagup PPh_3 \\ \qquad\quad Pt \qquad\qquad\quad Pt \\ Ph_3P \diagup \quad \nwarrow NCCH_2 \diagup \quad \diagdown PPh_3 \end{array}\right]^{2+} (BF_4^-)_2$$

Die ν_{CN}-Absorption ist dabei wie in anderen Nitril-Komplexen um ca. 40 cm^{-1} nach höheren Frequenzen (2247 cm^{-1}) verschoben. Analoge pseudohalogenid-verbrückte, kationische Komplexe konnten von BECK et al. [132] ebenfalls durch Reaktion mit LEWIS-Säuren wie BF_3, NO^+ oder Et_3O^+ dargestellt werden.

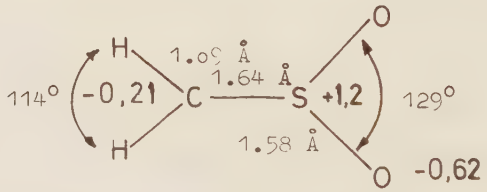
1.3.3. Versuche zur Stabilisierung von Sulfenen

1.3.3.1. Einleitung

Sulfen, CH_2SO_2, ist äußerst instabil und kann, abgesehen von der Darstellung bei extrem tiefer Temperatur durch Vakuum-Blitzpyrolyse [133], nur in situ erhalten werden [134]. In Abwesenheit von Cycloaddenden werden nur sein Dimeres [135], Tetrameres [136] oder Polymeres [137] isoliert. Die bisher am besten geeignete Methode zu seiner Darstellung wurde von OPITZ et al. [134] entwickelt: es entsteht wie seine Alkyl- und Arylderivate durch Einwirkung starker Basen auf α-Alkyl-sulfonylchloride:

$$RCH_2SO_2Cl \xrightarrow[-\ HCl]{(Base)} RCH{=}SO_2$$

π-HMO-Berechnungen weisen auf eine starke C-Nukleophilie und einen hohen elektrophilen Charakter des S-Atoms hin [138]. Dies macht die extreme Zersetzlichkeit und die



hohe Reaktivität der Sulfene deutlich. Elektronendonoren vermindern die positive Ladung am S-Atom und bewirken umgekehrt eine Positivierung des Kohlenstoffs [139]. So sind substituierte Aminosulfene bei Raumtemperatur stabil. Unsubstituiertes Aminosulfen liegt in der seit lan-

gem bekannten [140] "Formamidin-sulfinsäure" vor [141-143]:

Sie wurde von HIEBER und E.O.FISCHER als Reduktionsmittel für die Darstellung von Nickel- und Kobaltcarbonylen eingesetzt [142].

Die kürzlich beschriebene Darstellung stabiler Thiirendioxid-Komplexe [144] von Pd(O) und Pt(O) legte es nahe, die Bereitschaft des Sulfens zu untersuchen, stabile Addukte mit Komplexen niederwertiger Übergangsmetalle zu bilden.

1.3.3.2. Ergebnisse

Die Umsetzung der Et_2O-Suspensionen von $(Ph_3P)_4Pt$ bzw. trans-$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ mit Methylsulfen, das nach OPITZ [134] aus CH_3SO_2Cl und NEt_3 dargestellt wird, führt bei -5o° bzw. -3o° zu schwach gelb gefärbten Verbindungen (1) und (2),

$$(Ph_3P)_4Pt \underset{-\,2\,PPh_3}{\rightleftharpoons} (Ph_3P)_2Pt \xrightarrow[(THF)]{[CH_2SO_2]} (Ph_3P)_2Pt(CH_2SO_2) \quad (1)$$

$$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl \xrightarrow[(THF)]{[CH_2SO_2]} (Ph_3P)_2Ir(CO)Cl\cdot CH_2SO_2 \quad (2)$$

deren IR-Spektren für das erwartete Sulfen-Addukt sprechen. Die Bildung eines möglichen Metall-Sulfinato-Komplexes aus nicht umgesetztem CH_3SO_2Cl bzw. aus interme-

diär in Nebenreaktion entstandenem $CH_3SO_2CH_2SO_2Cl$ gemäß

$$(Ph_3P)_4Pt + RSO_2Cl \xrightarrow[-\,2\,PPh_3]{} (Ph_3P)_2PtCl(SO_2R)$$

$$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl + RSO_2Cl \longrightarrow (Ph_3P)_2Ir(CO)Cl_2(SO_2R)$$

$$(\ R = CH_3-,\ CH_3SO_2CH_2-\ )$$

kann auf Grund der analytischen und IR-spektroskopischen Daten ausgeschlossen werden. Ebenso läßt sich ein Sulfenato-Komplex $L_nMCl(SO-CH_3)$ anhand der IR-Spektren ausschließen. Der Komplex $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl_2(SO-CH_3)$ zeigt nur eine ν_{SO}-Bande bei 1013 cm^{-1} (s. Tab.12) [145].
Ein Sulfenato-Komplex könnte nach HORNER [146] gemäß

$$RSO_2Cl + PPh_3 \longrightarrow RSOCl + Ph_3PO$$

durch oxidative Addition des Sulfenylchlorids CH_3SOCl an Pt(0) entstehen.

Nur in Abwesenheit von NEt_3 als Sulfen-Generator und bei höherer Temperatur können die Sulfinato-Komplexe als oxidative Addukte isoliert werden. So reagiert $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ mit CH_3SO_2Cl am Tageslicht langsam erst oberhalb -15°:

$$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl + CH_3SO_2Cl \longrightarrow (Ph_3P)_2Ir(CO)Cl_2(SO_2CH_3)$$

Phenylsulfen, das sich in situ aus Benzyl-sulfonylchlorid bei Anwesenheit der Base NEt_3 bildet, läßt sich nicht am Pt(0) oder Ir(I) stabilisieren. Es entstehen in komplexer Reaktion die charakteristisch gefärbten SO_2-Addukte $(Ph_3P)_2Pt(SO_2)$ [147] bzw. $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl\cdot SO_2$ [148]:

$$(Ph_3P)_4Pt \xrightarrow[-\,PPh_3]{[PhCH=SO_2]} (Ph_3P)_2Pt(SO_2)$$

$$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl \xrightarrow{[PhCH=SO_2]} (Ph_3P)_2Ir(CO)Cl\cdot SO_2$$

Tabelle 12:

IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Ir(I)- und Pt(0)-Sulfen-Addukten, der entsprechenden Sulfinato-, Sulfenato- und Schwefeldioxid-Komplexen

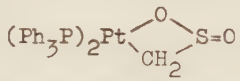
Verbindung	ν_{CO}	$\nu^{as}_{SO_2}$	$\nu^{s}_{SO_2}$	ν_{M-Cl}	Lit.
CH_2SO_2		1330	1230		133)
$(Ph_3P)_2Pt(CH_2SO_2)$		1217	1069		d.A.
$(Ph_3P)_2PtCl(SO_2CH_3)$		1185	1052	312	d.A.
$(Ph_3P)_2PtCl(SO_2CH_2Ph)$		1226 1213	1066 1056	n.d.	d.A.
$(Ph_3P)_2PtSO_2$		1195	1045		147)
$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl\cdot(CH_2SO_2)$	2001	1247	1105	288	d.A.
$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl_2(OSOCH_3)$	2086	1220	1072	321 278	145)
$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl_2(SO_2CH_2Ph)$	2088	1228	1077	312 272	d.A.
$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl_2[SO(CH_3)]$	2067	1013		316 257	145)
$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl\cdot SO_2$	2021	1214	1057		148)

Mit $(Ph_3P)_2PtO_2$ erhält man oberhalb -5o° in Et_2O/THF den Sulfato-Komplex $(Ph_3P)_2PtSO_4$ [149].

Der Versuch zur Darstellung von Sulfen-Addukten durch CH_2-Insertion in $(Ph_3P)_2PtSO_2$ analog der STAUDINGERschen Sulfen-Synthese [15o] führt bei Raumtemperatur zu hellgelben Produkten mit starken Banden bei 115o und 1o16 cm^{-1}:

$$(Ph_3P)_2PtSO_2 + CH_2N_2 \xrightarrow[-N_2]{} (Ph_3P)_2Pt(CH_2SO_2)$$

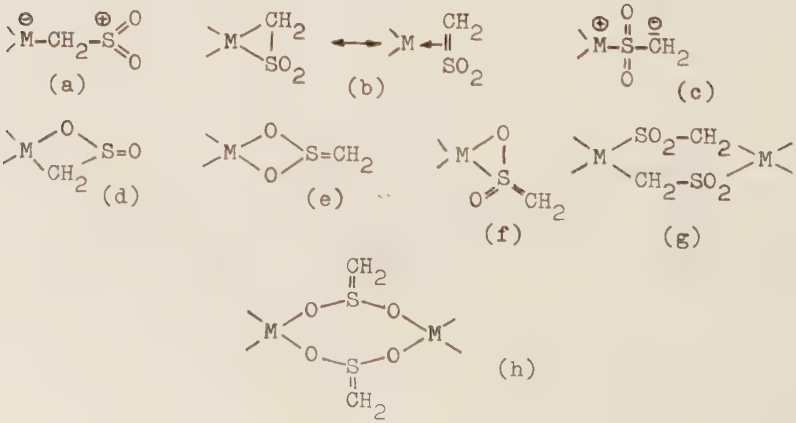
Ob es sich hierbei um das C,O-Bindungsisomere (s. Abschnitt 1.3.3.3.)



handelt, ist nicht geklärt.Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

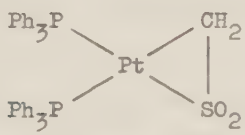
1.3.3.3. Bindungsverhältnisse

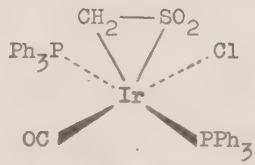
Für Sulfen-Addukte $L_nM(CH_2SO_2)$ sind zahlreiche Bindungsisomere denkbar; dimere Formen, wie etwa (g) und (h) scheiden allerdings auf Grund der Molmassenbestimmung aus:



Geht man bei der Betrachtung der Bindungsverhältnisse von der Ladungsdichte-Berechnung des freien Sulfens [151] aus, so sollte in den Komplexen mit Platin(0) bzw. Iridium(I) C- oder C,S-Koordination, d.h. (a) oder (b) bevorzugt sein. C,O-Koordination (d) und S,O-Bindung (f) können anhand der IR-Spektren ausgeschlossen werden, da hier stark nach kleineren Wellenzahlen verschobene ν_{SO}-Banden auftreten sollten.

Die IR-Spektren (s. Tabelle 12) von $(Ph_3P)_2Pt(CH_2SO_2)$ und $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl.(CH_2SO_2)$ deuten auf C,S-Bindung (b) hin:



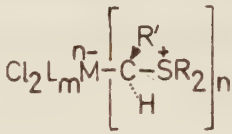


O-Sulfinato [152]- und Sulfenato [145]-Komplexe von Pt(II) bzw. Ir(III) zeigen SO_2-Absorptionen bei wesentlich kleineren Wellenzahlen als ihre S-Isomere. Die Sulfen-Addukte weisen ihrerseits SO_2-Banden an der oberen Grenze des für S-koordinierte Sulfonylderivate typischen Frequenzbereiches [153] auf.

Die tiefe Lage der ν_{CO}-Bande im Iridium-Komplex weist auf eine große Elektronendichte am Metall hin (Rückbindung).

Für die Ylid-Struktur (a) wären die ν_{SO_2}-Banden bei höheren Wellenzahlen zu erwarten. Im Sulfonylium-Kation wurden die ν_{as} und ν_s-SO_2-Schwingungen bei 1420 bzw. 1195 cm^{-1} gefunden [154].

Schwefel-Ylid-Komplexe des Typs



(M = Pd, Pt; m = 2, n = o oder m = 1, n = 1; L = SR'_2) wurden erst in letzter Zeit beschrieben [155]. Sie alle enthalten eine polarisierte Metall-Kohlenstoff-Bindung.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Soweit nichts anderes vermerkt, wurden alle Reaktionen in frisch destillierten, getrockneten Lösungsmitteln und in nachgereinigter, trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem PERKIN-ELMER Photometer Modell 325, z.T. mit dem Modell 21 der gleichen Firma. ^{1}HNMR-Messungen erfolgten an einem VARIAN A 6o-Gerät im allgemeinen mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard.

Molmassen (meist in $CHCl_3$) wurden mit einem MECHROLAB-Dampfdruckosmometer bestimmt.

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden an einem Gerät der Firma PERKIN-ELMER, Modell F 21o, durchgeführt. Als Säulenfüllung diente Polyäthylen-Glykol W (Carbowax 15oo).

Die angegebenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert und wurden mit einer Apparatur nach TOTTOLI gemessen.

Analysen von C, H und N wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Univer-

sität München durchgeführt; andere Elemente wurden im mikroanalytischen Laboratorium von F.PASCHER, Bonn, bestimmt.
Ausgangsverbindungen ohne Literaturangabe wurden vom Handel oder Arbeitskreis bezogen.

Den Herren Hans Schnell, Volker Thorn und Horst Zippel möchte ich für experimentelle Mitarbeit danken.

2.2. Darstellung von Thiazol-2-thiolato-Komplexen

2.2.1. Kupfer(I)-Komplexe

Die Lösung von 1 mMol $(Ph_3P)_2CuCl$ in 4o ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur mit 5.o mMol des jeweiligen Kalium-thiazol-thiolats §) für 24 h gerührt. Die schwach gelb gefärbten Lösungen werden filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und die Rückstände mit viel heißem MeOH gewaschen.

2.2.1.1. Benzothiazol-2-thiolato-triphenylphosphin-kupfer(I)

Gelbliche Kristalle, die aus viel CH_2Cl_2 mit Petroläther umkristallisiert werden können.
Zers.Pkt.: 184°

$CuC_{25}H_{19}NPS_2$

ber.: C 68.46 H 4.24 N 1.86 MG 754.37

gef.: C 67.29 H 4.46 N 2.o2

2.2.1.2. Thiazol-2-thiolato-triphenylphosphin-kupfer(I)

Schwach gelbe, würfelförmige Kristalle.
Löslich in CH_2Cl_2. Zers.Pkt.: 131°

$(CuC_{21}H_{17}NPS_2)_2$

ber.: C 56.98 H 3.87 N 3.16 MG 884.26

gef.: C 56.68 H 3.72 N 2.98 MG 862 (in $CHCl_3$)

2.2.1.3. Thiazolin-2-thion-kupfer(I)-chlorid

2oo mg (o.22 mMol) CuCl werden in 5o ml heißem H_2O suspendiert und mit einem Überschuß heiß-gesättigter KCl-Lösung bis zur vollständigen Auflösung versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure (der pH soll zwischen 4 und 5 liegen) wird eine Lösung von

---

§) Darstellung durch Neutralisation der Liganden TTH und BTTH in EtOH mit äthanolischer Kalium-hydroxid-Lösung und Fällung mit Pentan.

35o mg (o.3 mMol) TTH in 2o ml EtOH unter Rühren zugetropft. Der leuchtend gelbe Niederschlag wird nach 1o Min. heiß filtriert. Mehrmaliges Waschen mit heißem H_2O, EtOH und Et_2O. Ausbeute quantitativ.
Zers.Pkt.: 161 - 164°. Leicht lsl. in R_3P/CH_2Cl_2. Wird an der Luft bei Raumtemperatur langsam grün.

$CuC_3H_3NS_2Cl$

ber.: C 16.69 H 1.39 N 6.5o MG 215.72

gef.: C 15.81 H o.96 N 5.76

2.2.1.4. Thiazol-2-thiolato-kupfer(I)

Die Suspension von 5oo mg (5.1 mMol) CuCl in 1oo ml H_2O (CO_2-frei) wird mit einer heiß-gesättigten KCl-Lösung im Überschuß versetzt. Nach vollständiger Auflösung des Niederschlags fällt man mit o.6 ml (6 mMol) tert.-$BuNH_2$ und rührt den tiefgelben Niederschlag für 15 Min. bei 6o°. Langsames Zutropfen einer Lösung von 7oo mg (6 mMol) TTH in der Wärme führt zur Umwandlung des Amin-Addukts in ein schwach grünes, unlösliches und amorphes Rohprodukt. Nach dem Absaugen wird mit heißem H_2O chlorid-frei gewaschen. Nachwaschen mit EtOH und Et_2O.
Lsl. in PR_3/CH_2Cl_2. Zers.Pkt.: 254°. Farblos.

$CuC_3H_2NS_2$

ber.: C 19.27 H 1.11 N 7.71 MG 181.73

gef.: C 19.38 H o.39 N 7.32

2.2.1.5. Benzothiazol-2-thiolato-kupfer(I)

Darstellung wie bei 2.2.1.4. Amorph, gelborange.

$CuC_7H_4NS_2$

ber.: C 36.64 H 1.75 N 6.1o MG 229.78

gef.: C 36.63 H 1.47 N 6.21

2.2.2. Palladium(II)-Komplexe

2.2.2.1. $(Ph_3P)_2PdY_2$ (Y = TT, BTT)

Zu einer Lösung von 7oo mg (1.o mMol) $(Ph_3P)_2PdCl_2$ in 3o ml CH_2Cl_2 werden 5 mMol Thiazolin-2-thionat (Kalium-Salz) gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich orangerot und es fällt ein Teil des schwerlöslichen Produkts. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit $MeOH/H_2O$ (1:1) gewaschen.

2.2.2.1. Bis (triphenylphosphin)-di (thiazol-2-thiolato)-palladium(II)

Orangerote Nadeln (aus heißem CH_2Cl_2). Schwerlsl. in DMF und CH_2Cl_2. Zers.Pkt.: 2oo - 2o3°

$PdC_{42}H_{34}N_2P_2S_4$

ber.: C 58.37 H 3.94 N 3.24 MG 863.36

gef.: C 57.46 H 4.17 N 3.o4

2.2.2.2. Bis (triphenylphosphin)-di (benzothiazol-2-thiolato)-palladium(II)

Orange Kristalle. Schwerlsl. in DMF. Zers.Pkt.: 248 -252°

$PdC_{5o}H_{38}N_2P_2S_4$

ber.: C 62.32 H 3.94 N 2.91 MG 963.48

gef.: C 61.7o H 3.61 N 2.82

2.2.3. Iridium(I)-Komplexe

Eine Lösung von 39o mg (o.5 mMol) trans-$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ in 2o ml THF wird mit o.5 mMol des entsprechenden Kalium-thiazol-2-thiolats versetzt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich sofort nach rubinrot hin. Nach einem Tag Rühren bei RT wird die Lösung mit Pentan (2o ml) überschichtet und über Nacht im Kühlschrank belassen. Es bilden sich rotorange Kristalle, die aus Benzol/Pentan unter CO (1 atm.) umkristallisiert werden können. Ausbeute: 1o - 3o%.

2.2.3.1. Bis (triphenylphosphin)-carbonyl-(thiazol-2-thiolato-)-iridium(I)

An der Luft zersetzliche, rote Kristalle. Schwerlsl. in EtOH, gut lsl. in Benzol, CH_2Cl_2, THF. Unlsl. in Et_2O.

$IrC_{4o}H_{32}NOP_2S_2$

ber.:	C	55.75	H	3.71	N	1.63	MG 86o.99
gef.:	C	54.47	H	3.75	N	1.67	

2.2.3.2. Bis (triphenylphosphin)-carbonyl-(benzothiazol-2-thiolato-)-iridium(I)

Zersetzliche, rotorange Kristalle. Schwerlsl. in MeOH, leicht lsl. in Benzol, CH_2Cl_2, THF; unlsl. in Et_2O.

$IrC_{44}H_{34}NOP_2S_2$

ber.:	C	55.36	H	3.73	N	1.54	MG 919.o3
gef.:	C	56.83	H	3.59	N	1.49	MG 95o (in $CHCl_3$)

2.2.4. Platin(II)-Komplexe

2.2.4.1. trans-$(Ph_3P)_2PtY_2$ (Y = TT, BTT)

2.2.4.1.1. Darstellung durch oxidative Addition von YH

Die Lösung von 1.24 g (1.o mMol) Tetrakis-triphenylphosphin-platin(0) in 3o ml Benzol wird unter Rühren mit einer Lösung von 2.1. mMol des jeweiligen Thiazolin-2-thions versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird zur Trockene eingeengt, der gelbe Rückstand mit 2o ml Et_2O und 5 ml eiskaltem Methylenchlorid gewaschen. Ausbeute: ca. 5o%

2.2.4.1.2. Darstellung durch Austausch von Chlorid gegen Y^-

79o mg (1.o mMol) cis-$(Ph_3P)_2PtCl_2$ werden mit 1.o g (5 mMol) Kalium-thiazolin-2-thionat in 3o ml CH_2Cl_2 für 24 h gerührt. Die schwerlöslichen Rückstände werden abfiltriert, das überschüssige Kalium-Salz mit $MeOH/H_2O$ (1:1) entfernt, und die verbleibenden Produkte mit Et_2O gewaschen. Ausbeute: 92 -96%

Die sehr geringe Intensität der Bande bei 54o cm^{-1} in den IR-Spektren der Verbindungen beweist die trans-Struktur [2o].

2.2.4.1.2.1. Bis (triphenylphosphin)-di-(thiazol-2-thiolato)-platin(II)

Gelbe Kristalle. Schwerlsl. in $CHCl_3$, unlsl. in Benzol, Aceton. Zers.Pkt.: 255 - 257°

$PtC_{42}H_{34}N_2S_4P_2$

ber.: C 52.93 H 3.57 N 2.94 MG 952.o5

gef.: C 52.6o H 3.87 N 2.77

2.2.4.1.2.2. Bis (triphenylphosphin)-di-(benzothiazol-2-thiolato)-platin(II)

Grüngelbe Kristalle. Schwerlsl. in CH_2Cl_2, unlsl. in Aceton. Zers.Pkt.: 295 - 298°

$PtC_{5o}H_{38}N_2S_4P_2$

ber.: C 57.o2 H 3.61 N 2.66 MG 1o52.17

gef.: C 56.57 H 3.81 N 2.59

2.2.4.2. trans-$(Ph_3P)_2Pt(CN)Y$ (Y = TT, BTT)

78o mg (1.o mMol) trans-$(Ph_3P)_2Pt(CN)Cl$ [123]

werden in 5o ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einem geringen Überschuß des entsprechenden Thiazolin-2-thions versetzt. Zu der Lösung werden unter Rühren tropfenweise o.12 ml (1.2 mMol) tert-$BuNH_2$ in 5 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach 2 h wird von der Trübung (t-$BuNH_2$•HCl) abfiltriert, die Lösung zur Trockene eingeengt, und der Rückstand in MeOH aufgenommen. Überschichten mit H_2O und Stehenlassen über Nacht liefern die schwachgelben Komplexe in Ausbeuten um 8o %.

2.2.4.2.1. Bis (triphenylphosphin)-cyano-(thiazol-2-thiolato)-platin(II)

Blaßgelbe Kristalle, schwerlsl. in EtOH, Aceton. Löslich in CH_2Cl_2. Zers.Pkt.: 21o - 213°.

$PtC_{4o}H_{32}N_2P_2S_2$

ber.: C 55.6o H 3.71 N 3.24 MG 861.86

gef.: C 55.oo H 3.83 N 3.34 MG 85o

(in $CHCl_3$)

2.2.4.2.2. (Benzo thiazol-2-thiolato)-cyano-bis (triphenylphosphin)-platin(II)

Gelbe Kristalle. Schwerlsl. in MeOH, Aceton; löslich in CH_2Cl_2. Zers.Pkt.: 266 - 274°

$PtC_{44}H_{34}N_2P_2S_2$

ber.: C 57.95 H 3.73 N 3.o7 MG

gef.: C 57.13 H 3.83 N 3.o1

2.2.4.3. trans-$(PR_3)_2Pt(L)_2$ (R_3P = Me_2P, n-Bu_3P)

2.2.4.3.1. Di (thiazol-2-thiolato)-bis (phenyldimethylphosphin)-platin(II)

335 mg (o.62) cis-$(PhMe_2P)_2PtCl_2$ und 12o mg (1.1 mMol) Thiazolin-2-thion werden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 73 mg tert.-$BuNH_2$ versetzt. Unter Farbvertiefung der Lösung fällt farbloses Amin-Hydrochlorid, von dem nach 2o Min. Rühren abfiltriert wird. Aus der tiefgelben Lösung fallen mit Et_2O lange gelbe Nadeln. Ausbeute : 85%. Zers.Pkt.: 179°

$PtC_{22}H_{26}N_2P_2S_4$

ber.: C 37.51 H 3.72 N 3.98 MG 7o3.78

gef.: C 37.26 H 4.21 N 3.89 MG 7oo

2.2.4.3.2. Di (thiazol-2-thiolato)-bis (tri-n-butyl-phosphin)-platin(II)

Darstellung analog 2.2.4.3.1. Ansatz o.6 mMol (4oo mg) cis-$(n\text{-}Bu_3P)_2PtCl_2$.

Hellgelbe Nadeln aus CH_2Cl_2/Pentan. Sehr leicht lsl. in CH_2Cl_2, $CHCl_3$; schwer lsl. in Et_2O. Zers.Pkt.: 1o1°

$PtC_{3o}H_{31}N_2P_2S_4$

ber.: C 43.26 H 6.78 N 3.36 MG 832.1o

gef.: C 44.18 H 6.76 N 3.44

2.2.5. Gold(I)-Komplexe

Darstellung wie bei 2.2.1. mit 5oo mg (1.o mMol) $(Ph_3P)_3AuCl$ in 2o ml CH_2Cl_2.

[illegible] Thiazol-2-thiolato-triphenylphosphin-gold(I)

Schwach gelbe, große würfelförmige Kristalle (aus Methylenchlorid). Löslich in MeOH, Aceton, $CHCl_3$. Unlösl. in Et_2O, H_2O. Zers.Pkt. 154 - 156°

$AuC_{21}H_{17}NPS_2$

ber.: C 43.81 H 2.95 N 2.43 MG 575.56

gef.: C 42.93 H 3.o7 N 2.5o

[illegible] Benzothiazol-2-thiolato-triphenylphosphin-gold(I)

Gelbliche Kristalle. Löslich in CH_2Cl_2, $CHCl_3$. Zers.Pkt. [illegible]

$AuC_{[illegible]}NPS_2$

ber.: C [illegible] H [illegible] N 2.24 MG 625.5o

gef.: C [illegible] H [illegible] N [illegible]

2.3. Darstellung von Komplexen des 2-Cyanoäthyl-hydrazins

2.3.1. Dihalogeno-bis (2-cyanoäthyl-hydrazin)-mangan(II)

$MnX_2(H_2N\text{-}NH\text{-}CH_2CH_2CN)_2$ (X = Cl, Br)

2o ml einer äthanolischen Lösung von 1 mMol $MnX_2 \cdot xH_2O$ werden unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur mit 26o mg (3.1 mMol) CEH [51] in 1o ml EtOH tropfenweise versetzt. Die kristallinen, fast farblosen Niederschläge werden nach 2 h abgesaugt, mit 2o ml EtOH gewaschen und am HV scharf getrocknet. Ausbeuten: quantitativ.

$MnC_6H_{14}N_6Cl_2$

ber.: C 24.34 H 4.77 N 28.39 MG 296.o9

gef.: C 25.94 H 5.46 N 26.14

$MnC_6H_{14}N_6Br_2$

ber.: C 18.72 H 3.67 N 21.83 MG 385.o1

gef.: C 2o.42 H 3.97 N 21.17

2.3.2. Dihalogeno-bis (2-cyanoäthyl-hydrazin)-kobalt(II)

$CoX_2(H_2N\text{-}NH\text{-}CH_2CH_2CN)_2$ (X = Cl, SCN)

Darstellung analog 2.3.1. unter Verwendung von wasserfreien CoX_2. Die Komplexe sind blaßblau (X = Cl) bzw. stahlblau (X = SCN) gefärbt.

$CoC_6H_{14}N_6Cl_2$

ber.: C 24.o2 H 4.7o N 28.o1 MG 3oo.o7

gef.: C 24.o2 H 4.69 N 25.3o

$CoC_8H_{14}N_8S_2$

ber.: C 28.68 H 4.21 N 33.41 MG 335.29

gef.: C 27.49 H 4.96 N 32.23

2.3.3. Dihalogeno-bis (2-cyanoäthyl-hydrazin)-nickel(II)

$NiX_2(H_2N-NH-CH_2CH_2CN)_2$ (X = Cl, Br)

Darstellung wie unter 2.3.2.

Amorph, blaß-türkisfarben (X = Cl), blaßgrünblau (X = Br)

$NiC_6H_{14}N_6Cl_2$

ber.: C 24.01 H 4.70 N 28.01 MG 299.75

gef.: C 25.94 H 5.77 N 28.28

$NiC_6H_{14}N_6Br_2$

ber.: C 18.51 H 3.62 N 21.62 MG 388.75

gef.: C 19.46 H 4.19 N 22.70

2.3.4. Dichloro-bis (2-cyanoäthyl-hydrazin)-cadmium(II)

$CdCl_2(H_2N-NH-CH_2CH_2CN)_2$

Darstellung wie unter 2.3.1.

Feinkristallin, farblos. Schwerlsl. in EtOH.

$CdC_6H_{14}N_6Cl_2$

ber.: C 20.38 H 3.99 N 23.77 MG 353.53

gef.: C 20.31 H 3.17 N 23.30

2.3.5. Chloro-(2-cyanoäthyl-hydrazin)-kupfer(I)

$CuCl(H_2N-NH-CH_2CH_2CN)$

Die EtOH-Lösung von $CuCl_2 \cdot xH_2O$ wird mit dem vierfachen Überschuß an CEH in EtOH versetzt. Unter Gasentwicklung wandelt sich der zunächst rotbraune, flockige Niederschlag (Diimin-Addukt; s. Abschnitt 1.2.1.3.2.) in schmutzig-weißes CuCl(CEH) um, das nach einstündigem Rühren abfiltriert und mit

5 ml EtOH und 2o ml Et_2O gewaschen wird.

$CoC_{[illegible]}H_{[illegible]}N_{[illegible]}Cl$

ber.: C 19.[illegible] H [illegible] N [illegible] MG 1[illegible]4.1o

gef.: C 19.o6 H 3.o9 N 23.o4

2.3.6. Hexamis (2-cyanoäthyl-hydrazin)-kobalt(II)-halogenid

$CoX_2(H_2N-NH-CH_2CH_2CN)_6$ (X = Cl, Br)

2.3.6.1. Darstellung aus $(Ph_3P)_2CoX_2$

Zu einer Suspension von 1.o mMol $(Ph_3P)_2CoX_2$ in 2o ml EtOH werden 515 mg (6.1 mMol) CEH in 5 ml EtOH unter Rühren innerhalb von 5 Min. getropft. Die Produkte fallen unter Farbumschlag von tiefblau über blaßblaugrau nach schwach-rosa als feinkristalline Niederschläge. Waschen mit wenig kaltem EtOH und 15 ml CH_2Cl_2. Die Komplexe lösen sich sehr leicht in H_2O (Zersetzung) und mit dunkelblaugrüner Farbe in Aceton. Die Ausbeuten sind quantitativ.

2.3.6.2. Darstellung aus CoX_2

Die tiefblauen Lösungen von 1 mMol CoX_2 (wasserfrei) in 15 ml EtOH werden wie oben mit 6.1 mMol CEH versetzt. Die Fällung (quantitativ) wird mit 1o ml EtOH gewaschen.

$CoC_{18}H_{42}N_{18}Cl_2$

ber.: C 33.72 H 6.61 N 39.34 MG 64o.51

gef.: C 32.4[illegible] [illegible].55 N 39.[illegible]3

$CoC_{18}H_{42}N_{18}Br_2$

ber.: C 29.61 H 5.8o N 34.55 MG 729.43

gef.: C 29.oo H 5.55 N 34.17

2.3.7. Hexakis (2-cyanoäthyl-hydrazin)-nickel(II)-halogenid

$NiX_2(H_2N\text{-}NH\text{-}CH_2CH_2CN)_6$ (X = Cl, Br)

2.3.7.1. Darstellung aus $(R_3P)_2NiX_2$

Darstellung wie unter 2.3.6.1 mit 1.o mMol $(R_3P)_2NiX_2$ (R = Ph, Cx, Et). Feinkristalline, blaßviolette Niederschläge, die sich in H_2O unter Zersetzung und in Aceton mit tiefgrüner Farbe lösen.

2.3.7.2. Darstellung aus NiX_2

Darstellung wie unter 2.3.6.2. mit NiX_2 (wasserfrei).

$NiC_{18}H_{42}N_{18}Cl_2$

ber.: C 33.73 H 6.61 N 39.36 MG 64o.27

gef.: C 33.58 H 7.46 N 39.32

$NiC_{18}H_{42}N_{18}Br_2$

ber.: C 29.65 H 5.81 N 34.56 MG 729.19

gef.: C 28.66 H 5.67 N 33.26

2.3.8. Dichloro-bis (2-cyanoäthyl-hydrazin)-zink(II)

$ZnCl_2(H_2N\text{-}NH\text{-}CH_2CH_2CN)_2$

$ZnCl_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$ (1.o mMol, 165 mg) wird in 2o ml Et_2O suspendiert und unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur mit CSM (17o mg; 2.o mMol) versetzt. Das heterogene Reaktionsgemisch wird 3 h gerührt, der Äther zur Hälfte abgezogen und der farblose Niederschlag abgesaugt, mit 1o ml Et_2O nachgewaschen und scharf getrocknet.

$ZnC_6H_{14}N_6Cl_2$

ber.: C 23.71 H 4.6o N 27.42 MG 3o6.52

gef.: C 24.63 H 5.o1 N 27.9o

2.3.8.1. [3-Amino-pyrazol-(2)-in]-dichloro-zink(II)

Zu einer Lösung von 345 mg (2.1 mMol) $ZnCl_2 \cdot 1,5\ H_2O$ in 1o ml EtOH wird unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 35o mg (4.1 mMol) CEH in 1o ml EtOH tropfenweise gegeben. Der farblose Niederschlag, der bevorzugt an der Gefäßwand haftet, wird nach 3 h abgesaugt, mit 2o ml EtOH gewaschen und am HV bei 4o° scharf getrocknet. Zers.Pkt.: 299 - 3oo°. Das Produkt ist unlöslich in EtOH und CH_2Cl_2, schwerlsl. in H_2O.

$ZnC_3H_7N_3Cl_2$

ber.: C 16.26 H 3.18 N 18.97 MG 221.42

gef.: C 17.3o H 3.44 N 19.16

2.3.8.2. [3-Amino-1-phenyl-pyrazol-(2)-in]-dichloro-zink(II)

Das Pyrazolin [69] (165 mg, 1.o mMol) wird in 1o ml einer Lösung von 163 mg (1.o mMol) $ZnCl_2 \cdot 1,5\ H_2O$ in Et_2O gegeben , und das heterogene Reaktionsgemisch 24 h bei RT gerührt. Der Niederschlag färbt sich am Licht allmählich schwach-rosa. Nach dem Absaugen wird mit Et_2O gewaschen und getrocknet.

$ZnC_6H_{11}N_3Cl_2$

ber.: C 36.39 H 3.72 N 15.14 MG 297.49

gef.: C 37.94 H 4.11 N 14.98

2.3.9. Darstellung von 3-Amino-pyrazolinium-tetrachloro-metallaten

2.3.9.1. Darstellung aus $MCl_2(H_3N_2CH_2CH_2CN)_2$ (M = Co,Ni,Zn)

In eine Suspension von 1 mMol $MCl_2(H_3N_2CH_2CH_2CN)_2$ in 2o ml THF oder EtOH wird unter kräftigem Rühren trockenes HCl-Gas eingeleitet. Unter Erwärmung bilden sich rasch die unlöslichen Niederschläge $APZH_2MCl_4$ (M = Co, Ni) bzw. $APZH_2MCl_4$ (M = Zn), die nach 3o Min. Rühren bei Raumtemperatur abgesaugt, mit 25 ml EtOH vom überschüssigen APZ-Hydrochlorid befreit und scharf getrocknet werden.

2.3.9.1.1. Di (3-amino-pyrazolinium)-tetrachloro-cobaltat(II)

$CoC_6H_{16}N_6Cl_4$

ber.:	C	19.3o	H	4.32	N	22.52	MG	373.o
gef.:	C	2o.29	H	4.9o	N	21.77		

2.3.9.1.2. Di (3-amino-pyrazolinium)-tetrachloro-niccolat(II)

$NiC_6H_{16}N_6Cl_4$

ber.:	C	19.31	H	4.33	N	22.53	MG	272.8
gef.:	C	18.43	H	4.o9	N	21.97		

2.3.9.1.3. 3-Amino-pyrazolinium-tetrachloro-zinkat(II)

$ZnC_3H_9N_3Cl_4$

ber.:	C	11.29	H	2.84	N	13.15	MG	294.32
gef.:	C	12.35	H	3.75	N	12.o7		

2.3.9.2. Darstellung durch doppelte Umsetzung

Eine Lösung von MCl_2 (M = Co, Ni) bzw. eine Suspension von $CoSO_4 \cdot x\ H_2O$ in 2o ml EtOH werden mit einem geringen Überschuß APZ·HX (X = HSO_4^{2-} , Cl^-) bei Raumtemperatur für 48 Stdn. gerührt. Die gebildeten

Niederschläge werden abgesaugt, mit viel MtOH gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

2.3.9.2.1. Di (3-amino-pyrazolinium)-tetrachloro-cobaltat(II)

$CoC_6H_{16}N_6Cl_4$

ber.: C 19.3o H 4.32 N 22.52 MG 373.o

gef.: C 18.4o H 4.49 N 19.97

2.3.9.2.2. [3-amino-pyrazolinium]-disulfato-cobaltat(II)

$CoC_3H_9N_3S_2C_4$

ber.: C 1o.65 H 2.68 N 12.42 MG 338.2o

gef.: C 12.51 H 3.37 N 13.56

2.3.9.2.3. Di (3-amino-pyrazolinium)-tetrachloro-niccolat(II)

$NiC_6H_{16}N_6Cl_4$

ber.: C 19.31 H 4.33 N 22.53 MG 272.8

gef.: C 19.76 H 4.31 N 21.93

2.4. Dichloro-bis(pentamethylen-diaziridin)-kobalt(II) und -nickel(II)

$M(PMDA)_2Cl_2$ (M = Co, Ni)

Die Lösungen von 1.o mMol wasserfreiem MCl_2 (M = Co, Ni) in 15 ml EtOH werden unter Rühren mit 23o mg (2.1 mMol) 1.2-Diazaspiro-[2.5]-bicyclo-oktan (PMDA) portionsweise versetzt. Die hellviolette (M = Co) bzw. leuchtend grüne (M = Ni), gallertartige Fällung wird nach einer Stunde abgesaugt, mit EtOH und wenig epoxid-freiem Et_2O gewaschen und am HV getrocknet. Die Ausbeuten liegen bei 9o% (bezogen auf PMDA)

Zers.Pkt.: 162° (M = Co); 173° (M = Ni)

$CoC_{12}H_{24}N_2Cl_2$

ber.:	C	4o.65	H	6.83	N	15.81	MG	354.2o
gef.:	C	41.19	H	6.95	N	15.5o		

$NiC_{12}H_{24}N_2Cl_2$

ber.:	C	4o.68	H	6.83	N	15.82	MG	353.98
gef.:	C	41.32	H	7.oo	N	15.71		

2.5. Reaktionen des μ-Diimido-tetrakis(triphenylphosphin)-diplatin(II)-Kations

2.5.1. Reaktion mit N,N-Dimethyl-formamid

Die Lösungen von $[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2(Y)_2$ (Y = BF_4, BPh_4) [92] in 1o ml DMF werden langsam auf 6o° erwärmt, bis die Farbe der Lösungen nach rotorange umschlägt. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck werden rote Öle erhalten, aus denen durch zweimaliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/Et_2O die blaßgelben, kationischen Hydrido-Komplexe $[(Ph_3P)_2Pt(DMF)H]Y$ isoliert werden können. Ausbeute: 3o - 45% (bez. auf $(Ph_3P)_2PtCl_2$)

2.5.1.1. (N,N-Dimethyl-formamid)-hydrido-bis(triphenylphosphin)-platin(II)-tetrafluoroborat

Blaßgelbe, an der Luft zersetzliche Kristalle. Leicht löslich in CH_2Cl_2. Zers.Pkt.: 144°

ν_{CO} = 1652 m-s, ν_{Pt-H} = 2o35 cm^{-1}, δ_{Pt-H} = 834 cm^{-1}

$PtC_{39}H_{38}NBF_4OP_2$

ber.: C 53.13 H 4.34 N 1.59 MG 88o.59

gef.: C 51.9 H 4.5 N 1.3

2.5.1.2. (N,N-Dimethyl-formamid)-hydrido-bis(triphenylphosphin)-platin(II)-tetraphenylborat

Gelbes, mikrokristallines Pulver; sehr zersetzlich. Leicht löslich in CH_2Cl_2. Zers.Pkt.: 1o1°

ν_{CO} = 1657 m-s,br; ν_{Pt-H} = 2o38 cm^{-1}, δ_{Pt-H} = 834 cm^{-1}

$PtC_{63}H_{58}NBOP_2$

ber.: C 67.86 H 5.24 N 1.26 MG 1113.o1

gef.: C 66.8 H 5.4 N 1.4

2.5.2. Reaktion mit Kohlenmonoxid

In eine Lösung von $[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2(BF_4)_2$ in alkoholfreiem Methylenchlorid [58] wird bei Raumtemperatur CO eingeleitet. Die Farbe wechselt nach orange (2o Min.) und rotorange (6 Stdn.) Dabei ist das Lösungsmittel mehrere Male zu erneuern. Nach 9 Stdn. wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit trockenem Benzol extrahiert.

Aus dem löslichen Teil (6o% des Ausgangsmaterials) können nach chromatographischer Reinigung und Trennung $(Ph_3P)_4Pt_3(CO)_3 \cdot C_6H_6$ und $(Ph_3P)_2PtH(BF_4)$ isoliert werden (Säulenmaterial: Al_2O_3-WOELM, Aktivitätsstufe III). Beide Verbindungen wurden durch ihr IR-Spektrum und ihre Analyse charakterisiert.

Im benzol-unlöslichen Teil werden kleine Mengen $N_2H_5BF_4$ nach Extraktion mit H_2O gefunden. Daneben isoliert man $[(Ph_3P)_2Pt(NCO)]_2(BF_4)_2$ als Hauptprodukt, das durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/Et_2O gereinigt wurde. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch IR-Spektren-Vergleich mit unabhängig synthetisierten Proben.

2.5.3. Reaktion mit Wasserstoff

Wenn Wasserstoff (CO-frei!) durch eine Lösung von $[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2(BF_4)_2$ in $MeOH/CH_2Cl_2$ bei Raumtemperatur geleitet wird, so wechselt die Farbe nach tiefgelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit H_2O ($N_2H_5BF_4$) und Benzol (Cluster) extrahiert. (Vergl. Abschnitt 1.2.3.3.)

. . Darstellung von Cyanomethanido-pseudohalogeno-bis (triphenylphosphin)-platin(II)

trans-$(Ph_3P)_2Pt(CH_2CN)Cl$

(o.5 mMol, 4oo mg) in 2o ml CH_2Cl_2 wird mit einem zehnfachen Überschuß an MX (M = Na, K; X = NCO, Br, J) in 1o ml H_2O acht Tage lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Die gebildeten Komplexe fallen je nach Löslichkeit teilweise aus der Mischphase aus, können abfiltriert und mit der aus der organischen Phase durch Einengen und Fällen mit Et_2O erhaltenen Fraktion vereinigt werden. Nachwaschen mit einem H_2O/EtOH-Gemisch (1:1) und Et_2O führt in Ausbeuten um 9o% zu den farblosen (X = NCO) bzw. gelben (X = Br, J) Produkten.

2.6.1. $(Ph_3P)_2Pt(NCO)(CH_2CN)$

Farblose Nadeln. Löslich in Aceton und CH_2Cl_2. Zers.Pkt.: 258°. ν_{CN} = 22o5 m, ν_{NCO} = 2234 cm^{-1}

$PtC_{39}H_{32}N_2OP_2$

ber.: C 58.37 H 3.99 N 3.49 MG So1.75

gef.: C 57.9o H 3.91 N 3.54

2.6.2. $(Ph_3P)_2Pt(N_3)(CH_2CN)$

Eine Lösung von 4oo mg (o.5 mMol) trans-$(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN)$ in 2o ml CH_2Cl_2 wird unter strengem Lichtausschluß mit 1.7 g (1o mMol) Tetraäthylammoniumazid versetzt und 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit einem MeOH/H_2O-Gemisch das überschüssige Azid beseitigt und der Rückstand aus CH_2Cl_2/Pentan im Dunklen

umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle, die sich am Licht rasch unter Gelbfärbung zersetzen. Löslich in warmen EtOH, CH_2Cl_2 und Aceton, unlsl. in H_2O und Et_2O.

2.6.3. Di-μ-cyanomethanido-tetrakis (triphenylphosphin)-di-platin(II)-tetrafluoroborat

400 mg (0.5 mMol)

trans-$(Ph_3P)_2Pt(CH_2CN)Cl$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 285 mg (1.5 mMol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat versetzt und acht Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich hellgelb und wird durch Ausschütteln mit H_2O (dreimal 10 ml) von überschüssigem Oxoniumsalz befreit. Nach Abtrennen und Trocknen der organischen Phase mit $CaCl_2$ wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit Et_2O gewaschen. Ausbeute: 60%. Farbloses, amorphes Pulver; löslich in CH_2Cl_2 und Aceton. Zers.Pkt.: 170 - 210°

$Pt_2C_{76}H_{64}N_2B_2F_8P_4$

ber.:	C	53.87	H	3.78	N	1.65	MG 1692.94
gef.:	C	52.77	H	3.86	N	1.49	

2.7. Darstellung der Sulfen-Addukte

2.7.1. $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl \cdot CH_2SO_2$

Man bereitet aus 1.o mMol CH_3SO_2Cl in 1o ml THF bei -4o° (Aceton/Trockeneis) mit Hilfe von 4 mMol NEt_3 die das Sulfen-NEt_3-Addukt (vergl.[139]) enthaltende Reaktionslösung und tropft durch eine kühlbare Fritte unter Luftabschluß bei -4o° zu der kräftig gerührten Suspension von o.5 mMol (39o mg) trans-$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ in 1o ml Et_2O.
Beim Ansteigen der Temperatur auf -3o° tritt Reaktion zu einem schwach gelben Niederschlag ein. Es wird eine Std. bei -3o° gerührt und innerhalb einer weiteren Std. auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 1o ml H_2O, 5 ml THF und 5 ml eiskaltem Aceton gewaschen. Ausbeute: 68%. Zers.Pkt.: 98°

$IrC_{38}H_{32}ClO_3P_2S$

ber.: C 53.13 H 3.76 O 5.59 S 3.73 Ir 22.39 MG 858.3

gef.: C 52.37 H 4.12 O 5.97 S 3.63 Ir 23.39 MG 881

2.7.2. $(Ph_3P)_2Pt \cdot CH_2SO_2$

Die Herstellung der Sulfen-Lösung erfolgt wie oben beschrieben. 62o mg (o.5 mMol) $(Ph_3P)_4Pt$ werden in 8 ml Et_2O suspendiert und auf -7o° gekühlt. Nach dem Zutropfen der Reaktionslösung und dem Auftauen auf -5o° bildet sich innerhalb 15 Min. ein hellgelber Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren wie oben behandelt wird. Zur vollständigen Entfernung des freiwerden-

den Triphenylphosphins ist zusätzliches Waschen mit Toluol (- 3o°) erforderlich. Ausbeute ca. 5o% (bezogen auf $(Ph_3P)_4Pt$). Zers.Pkt.: 122°

$PtC_{37}H_{32}O_2S$

ber.: C 55.65 H 4.o4 MG 797.76

gef.: C 56.oo H 4.o1 MG 765

2.7.3. S-Benzyl-sulfinato-Komplexe

2.7.3.1. S-Benzylsulfinato-carbonyl-dichloro-bis-(triphenylphosphin)-iridium(III)

Eine Suspension von 39o mg (o.5 mMol) trans-$(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ in 2o ml Benzol-Methylenchlorid (1o:1) wird mit 95 mg (o.5 mMol) Benzylsulfonylchlorid bei Raumtemperatur versetzt und über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das gelbliche Rohprodukt mit Benzol gewaschen. Zers.Pkt.: 21o°

$IrC_{44}H_{37}Cl_2P_2SO_3$

ber.: C 54.38 H 3.84 MG 97o.9o

gef.: C 53.95 H 3.71

2.7.3.2. S-Benzylsulfinato-chloro-bis-(triphenylphosphin)-platin(II)

Die Lösung von 62o mg (o.5 mMol) $(Ph_3P)_4Pt$ in 15 ml Toluol wird bei -3o° mit 95 mg (o.5 mMol) $PhCH_2SO_2Cl$ gerührt. Die Lösung hellt sich innerhalb 4o Min. auf. Nach 1 h wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel zur Trockene abgezogen und das gelbe Rohprodukt zum Entfernen des über-

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) A.D.Garnovskii,O.A.Osipov,B.B.Bulgarevich
Russ.Chem.Rev. 41,351(1972) u. dort zit. Lit.

W.Beck,W.P.Fehlhammer
MTP,Int.Rev.,Vol. 2,253(1972),Butterworth,London

A.H.Norbury,A.I.P.Sinha
Quart.Rev. 24,69(1970)

2) R.G.Pearson
"Hard and soft acids and bases",Benchmark Papers in Inorg. Chemistry, H.H.Sisler Editor; Dowden,Hutchinson & Ross Inc.,Stroudsburg, Pennsylvania,1973

3) K.Burger
Dissertation, Univ. München, 1972

4) A.P.Terent'ev,I.G.Il'ina,E.G.Rukhadze,I.G.Vorontsova
Zhur.Obsch.Khim. 40,1516(1970)

5) E.R.Bachmann,A.C.Reims,H.Sargent
J.Org.Chem. 6,764(1941)

6) A.F.Halasa,G.E.P.Smith jr.
J.Org.Chem. 36,636(1971)

7) N.G.Ettlinger
J.Amer.Chem.Soc. 72,4699(1950)

B.Ellis,P.J.F.Griffiths
Spectrochim.Acta 22,2005(1966)

R.A.Morton,A.L.Stubbs
J.Chem.Soc. 1321(1939)

8) H.Larivè,A.J.Chambonnet,J.Metzger
Bull.Chim.Soc.France 1675(1963)

A.Mathias
Mol.Phys. 12,381(1967)

9) D.DeFilippo et al.
Can.J.Chem. 51,1172(1973)

1o) V.M.Shul'man,T.V.Zagorskaya
Russ.J.Inorg.Chem. 16,72o(1971)

11) I.A.Kakovskii,K.A.Karasev
Tsvetnye Metally 4,16(1956)

12) I.Ubaldini
Gazz.Chim.ital. 78,293(1948)

13) K.A.Jensen,E.Rancke-Madsen
Z.anorg.allg.Chem. 219,243(1934)

14) M.Kuras,G.Spacu
Z.anal.Chem. 1o2,1o8(1935)

M.Kuras,G.Spacu
Bull.Soc.Chim.Cluj 8,243(1935)

M.Kuras,G.Spacu
Z.anal.Chem. 1o4,88(1936)

M.Kuras
Chem.Obzor 14,51(1939)

15) R.F.Wilson,P.Merchant jr.
J.inorg.nucl.Chem. 29,1993(1967)

16) [illegible] Gel'fman,
N.V.Kisileva,D.B.Smolenskaya
Russ.J.Inorg.Chem. 3,8o3(1968)

17) M.M.Khan,A.U.Malik
J.inorg.nucl.Chem. 34,1847(1972)

18) G.Spacu,M.Kuras
J.prakt.Chem. 144,1o6(1935)

19) W.Beck,S.Fadros
Z.anorg.allg.Chem. 375,231(197o)

W.Beck,K.H.Stetter,S.Fadros,K.E.Schwarzhans
Chem. Ber. 1oo,3944(1967)

2o) S.H.Martin
Inorg.Chem. 13,1oo3(1974)

21) J.M.Jenkins,B.L.Shaw
Proc.Chem.Soc. 279(1963)

22) C.N.R.Rao,R.Venkataraghavan
Can.J.Chem. 42,43(1964)

23) U.Agarwala,B.Singh
J.inorg.nucl.Chem. 31,2515(1969)

24) B.Singh,K.P.Thakur
J.inorg.nucl.Chem. 36,1735(1974)

25) D.DeFilippo,F.Devillanova,C.Preti,G.Verani
J.Chem.Soc.(A) 1465(1971)

26) D.DeFilippo,E.Lai,E.F.Trogu,G.Verani
J.inorg.nucl.Chem. 36,73(1974)

27) D.DeFilippo,C.Preti
J.Chem.Soc.(A) 1904(1970)

28) M.Chanon,J.Metzger
Bull.Soc.Chim.France 2868(1968)

29) S.M.Wang,N.C.Li
J.Amer.Chem.Soc. 88,4592(1968)

S.M.Wang,N.C.Li
J.Amer.Chem.Soc. 90,5069(1968)

R.C.Carlson,T.L.Brown
Inorg.Chem. 5,268(1966)

30) M.J.Jansen
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 81,650(1962)

31) "NMR-Untersuchungen an Komplexverbindungen",
H.J.Keller in "NMR", Vol.2, Springer-Vlg.,Berlin,1970

M.Barfield,D.M.Grant
Adv.Magn.Res. 1,149(1965)

32) L.Busetto,A.Palazzi
Inorg.chim.acta (1975) im Druck

33) R.F.Ziolo,Z.Dori
J.Amer.Chem.Soc. 90,6560(1968)

J.A.Phich,Z.Dori
Inorg.Chem. 11,626(1972)

34) F.Bottomley
Quart.Rev. 617(1971)

35) vergl. A.Ferrari,A.Braibanti,G.Bigliardi,A.M.Lanfredi
Z.Krist. 122,259(1965)

A.Ferrari,A.Braibanti,G.Bigliardi,F.Dallavalle
Z.Krist. 119,284(1963)

A.Ferrari,A.Braibanti,G.Bigliardi
Acta Cryst. 16,498(1963)

D.T.Cromer,A.C.Larson,R.B.Roof
Acta Cryst. 2o,279(1966)

37) D.Nicholls,R.Swindells
J.inorg.nucl.Chem. 3o,2211(1968)

38) D.Nicholls,M.Rowley,R.Swindells
J.Chem.Soc.(A) 95o(1966)

39) D.Nicholls,R.Swindells
J.inorg.nucl.Chem. 31,3313(1969)

4o) N.R.Fetter,B.Bartocha
Can.J.Chem. 39,2oo1(1961)

N.R.Fetter,B.Bartocha,D.W.Moore
Can.J.Chem. 41,1359(1963)

D.F.Clemens,W.S.Bray,H.H.Sisler
Inorg.Chem. 2,1251(1963)

41) R.W. Evans,[illegible]
J.Chem.Soc. 3151(1963)

[illegible]) [illegible].Rieber
Dissertation, Univ.München, 1973

43) R.L.Hinman
J.Org.Chem. 23,1587(1958)

44) D.W.Bisacchi,H.Goldwhite
J.inorg.nucl.Chem. 32,961(197o)

45) s. Abschnitt 1.2.3.

46) L.El-Sayed,M.F.Iskander,A.El-Toukhy
J.inorg.nucl.Chem. 36,1739(1974)

47) M.F.Iskander,L.El-Sayed
J.inorg.nucl.Chem. 33,4253(1971)

48) M.A.Ali,S.E.Livingstone,D.J.Philips
Inorg.chim.acta 5,119(1971)

49) A.Ahmed,N.R.Chauduri
J.inorg.nucl.Chem. 33,189(1971)

5o) M.F.Iskander,S.E.Zayan,M.A.Khalifa,L.El-Sayed
J.inorg.nucl.Chem. 36,551(1974)

51) H.Dorn,A.Zubek
Org.Synthesis 48,8(1968)

52) R.A.Walton
Quart.Rev. 19,126(1965)

53) M.L.Ziegler
Angew.Chem. 8o,239(1968)

54) S.J.Jain,R.Rivest
Inorg.Chem. 6,467(1967)

55) S.J.Jain,R.Rivest
Inorg.chim.acta 3,25o(1969)

56) H.Matsui,S.Ishimoto
Tetrahedron Lett. 1827(1966)

57) J.L.Barascut,J.Elguero,R.Jacquier
Bull.Soc.Chim.France 1571(197o)

58) K.v.Werner
Dissertation, Universität München, 1972

59) C.H.Stapfer,R.W.D'Andrea,R.H.Herber
Inorg.Chem. 11,2o4(1972)

C.H.Stapfer,R.W.D'Andrea
Inorg.Chem. 1o,1224(1971)

6o) O.Diels,W.Koll
Liebigs Ann.Chem. 443,262(1925)

61) D.Petredis,A.Burke,A.L.Balch
J.Amer.Chem.Soc. 92,428(197o)

62) D.M.King,A.J.Bard
J.Amer.Chem.Soc. 87,419(1965)

H.T.S.Britton,M.Konigstein
J.Chem.Soc. 673(197o)

R.Ohme,C.Grundmann
Z.Chem. 1o,268(197o)

63) H.Dorn,A.Zubek,G.Hilgetag
Chem.Ber. 98,3377(1965)

64) P.Schmidt,J.Druey
Helv.chim.acta 41,3o6(1958)

65) S.C.Chan,C.K.Lee
Austral.J.Chem. 26,1923(1973)

66) H.L.Schläfer,G.Gliemann
"Einführung in die Ligandenfeldtheorie"
Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/M.,1967

67) A.Sabatini,I.Bertini
Inorg.Chem. 4,959(1965)

D.M.Adams
"Metal-Ligand and related Vibrations"
E.Arnold (Publ.) Ltd., London, 1967

68) S.I.Suminov,A.N.Kost
J.Gen.Chem.USSR 33,2152(1963)

69) G.F.Duffin,J.D.Kendell
J.Chem.Soc. 4o8(1954)

7o) H.Dorn,G.Hilgetag,A.Zubek
Angew.Chem.Int.Ed. 3,748(1964)

71) H.Dorn,G.Hilgetag,A.Zubek
Chem.Ber. 98,3357(1965)

72) H.Dorn,G.Hilgetag,A.Zubek
Chem.Ber. 98,3368(1965)

73) K.Bartel,W.P.Fehlhammer
Angew.Chem. 86,588(1974)

74) H.Witte,W.Seeliger
Angew.Chem. 84,343(1972)

75) A.Marxer
J.Amer.Chem.Soc. 79,467(1957)

76) R.Kuhn,F.Drawert
Chem.Ber. 88,55(1955)

R.Kuhn,F.Drawert
Liebigs Ann.Chem. 59o,55(1954)

77) A.J.Boulton,A.R.Katritzky
Tetrahedron 12,51(1961)

78) J.Elguero,R.Jacquier,S.Mondon
Bull.Soc.Chim.France 1576(197o)

79) vergl. H.Sieghold,W.Lüttge
Angew.Chem. 87,63(1975)

8o) A.D.Garnovskii,V.T.Panyushkin,L.I.Kusnetsova,O.A.Osipov,
V.I.Minkin,V.I.Martynov
Zhur.Obshch.Khim. 38,1858(1968)

81) M.J.M.Campbell,D.W.Card,R.Grzeskowiak,M.Goldstein
J.Chem.Soc.(A) 672(197o)

82) C.R.Hauser,D.S.Hoffenberg
J.Org.Chem. 2o,1448(1955)

83) D.W.Bisacchi,H.Goldwhite
J.inorg.nucl.Chem. 32,961(197o)

84) G.J.Buist,H.J.Howard
J.Amer.Chem.Soc. 79,6157(1957)

85) S.Searles,M.Tamres,F.Block,L.Quatermann
J.Amer.Chem.Soc. 78,4917(1956)

86) H.P.Fritz,G.Hierl
Z.anorg.allg.Chem. 371,229(1969)

87) T.B.Jackson,J.O.Edwards
Inorg.Chem. 1,398(1962)

T.B.Jackson,J.O.Edwards
J.Amer.Chem.Soc. 83,355(1961)

88) E.Schmitz
"Dreiringe mit 2 Heteroatomen", Springer Vlg.,Berlin,1967

89) G.N.Gorshkova,F.L.Kolodkin,A.A.Dudinskaya,A.D.Bova,
V.A.Ponomarenko,L.I.Khmel'nitskii,S.S.Novikov
Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 1847(1969)

9o) H.J.Brass,J.O.Edwards,N.J.Fina
J.Chem.Soc.Perkin Transact.II,726(1972)

91) G.C.Dobinson,R.Mason,G.B.Robertson,R.Ugo,F.Conti,
D.Morelli,S.Cenini,F.Bonati
Chem.Comm. 739(1967)

92) M.Keubler,R.Ugo,S.Cenini,F.Conti
J.Chem.Soc.Dalton 1975 i.Dr.

93) J.Chatt,R.A.Rowe,A.A.Williams
Proc.Chem.Soc. 2o8(1957)

94) S.Cenini,R.Ugo,G.LaMonica
J.Chem.Soc.(A) 3441(1971)

95) G.W.Parshall
J.Amer.Chem.Soc. 89,1822(1967)

96) R.Ugo,G.LaMonica,F.Cariati,S.Cenini,F.Conti
Inorg.Chim.Acta 4,39o(197o)

97) F.Glocking,T.McBridge,R.J.Pollock
J.C.S.Chem.Comm. 65o(1973)

98) D.H.Gerlach,A.R.Kane,G.W.Parshall,J.P.Jesson,
E.L.Muetterties
J.Amer.Chem.Soc. 93,3543(1971)

99) K.Kudo,M.Hidai,Y.Uchida
J.organomet.Chem. 56,413(1973)

1oo) H.C.Clark,H.Kurosawa
J.organomet.Chem. 36,399(1972)

1o1) F.Cariati, R.Ugo, F.Bonati
Inorg.Chem. 5,1128(1966)

1o2) J.Chatt,P.Chini
J.Chem.Soc.(A) 1538(197o)

1o3) K.v.Werner
Dissertation, Universität München,1972

1o4) W.Beck,K.v.Werner
Chem.Ber. 1o4,29o(1971)

1o5) R.J.Angelici
Acc.Chem.Res. 5,335(1972)

1o6) R.Ugo
Coord.Chem.Rev. 3,319(1968)

1o7) J.Halpern
Acc.Chem.Res. 3,386(197o)

1o8) J.P.Birk,J.Halpern,A.L.Pickard
J.Amer.Chem.Soc. 9o,4491(1968)

1o9) J.Chatt,D.M.P.Mingos
J.Chem.Soc.(A) 177o(1969)

11o) J.J.Levison,S.D.Robinson
J.Chem.Soc.(A) 2o13(1972)

111) M.Kubota
J.Chem.Soc.Dalton 1267(1973)

112) J.Fayos et al.
J.organomet.Chem. 59,C33(1973)

113) H.Yamamoto,K.Suzuki
J.organomet.Chem. 71,C38(1974)

114) K.Suzuki et al.
J.organomet.Chem. 73,131(1974)

115) K.Suzuki,H.Yamamoto
J.organomet.Chem. 54,385(1973)

116) F.Faraone et al.
J.organomet.Chem. 44,391(1972)

117) R.Ros,J.Renaud,R.Roulet
J.organomet.Chem. 77,C4(1974)

118) F.D.Mango,J.Dvoretzky
J.Amer.Chem.Soc. 88,1654(1966)

119) J.A.Labinger,A.V.Kramer,J.A.Osborn,
J.Amer.Chem.Soc. 95,79o8(1973)

12o) V.E.Sokolov,V.V.Bashilov,L.I.Anishchenko,C.A.Reutov
J.organomet.Chem. 71,C41(1974)

121) P.W.Lednor
persönliche Mitteilung

122) vergl. H.C.Clark,K.Itoh
Inorg.Chem. 10,1707(1971)

123) K.Schorpp
Dissertation, Universität München,1973

124) G.Booth,J.Chatt
Proc.Chem.Soc. 67(1961)

125) Ch.J.Wilson,M.Green,R.J.Mawby
J.Chem.Soc.Dalton 421(1974)

126) F.Faraone,L.Silvestro,S.Sergi,R.Pietropaolo
J.organomet.Chem. 46,382(1972)

127) C.D.Cook,G.S.Jauhal
Can.J.Chem. 45,382(1972)

128) G.Oehme,H.Baudisch
Tetrahedron Lett. 47,4129(1974)

129) T.Tsuda,T.Nakatsuka,T.Hirayama,T.Saegusa
J.C.S.Chem.Comm. 557(1974)

130) V.Thorn
Arbeitsbericht z. Fortgeschrittenen-Praktikum,
Universität München, 1975

131) W.Beck,W.P.Fehlhammer
Angew.Chem. 79,146(1967)

132) W.Beck,F.Kreutzer,K.v.Werner
Chem.Ber. 104,528(1971)

133) J.F.King,R.A.Marty,P.deMayo,O.L.Verdun
J.Amer.Chem.Soc. 93,6304(1971)

134) G.Opitz,D.Bücher
Tetrahedron Lett. 43,5263(1966)

135) G.Opitz,H.R.Mohl
Angew.Chem. 81,36(1969)

136) J.S.Grossert,M.M.Bharadwaj
J.C.S.Chem.Comm. 144(1974)

137) L.A.Paguette,J.P.Freeman,R.W.Houser
J.Org.Chem. 34,29o1(1969)

138) J.P.Snyder
J.Org.Chem. 38,3966(1973)

139) G.Opitz
Angew.Chem.Int.Ed. 6,1o7(1967)

T.J.Wallace
Quart.Rev. 2o,67(1966)

14o) E.De B. Barnett
J.Chem.Soc. 97,63(191o)

141) Y.Y.Kharitonov,I.V.Prokof'eva
Dokl.Akad.Nauk SSSR 162,829(1965)

142) E.O.Fischer,W.Hieber
Z.anorg.allg.Chem. 271,229(1953)

143) R.A.L.Sullivan,A.Hargreaves
Acta Cryst. 15,675(1962)

144) J.P.Visser,C.G.Leliveld,D.N.Reinhoudt
J.C.S.Chem.Comm. 178(1972)

145) T.A.George,D.D.Watkins jr.
Inorg.Chem. 12,398(1973)

146) L.Horner,H.Nickel
Liebigs Ann.Chem. 597,2o(1955)

147) J.J.Levison,S.D.Robinson
J.Chem.Soc.(A) 2o13(1972)

148) L.Vaska
J.Amer.Chem.Soc. 88,1333(1966)

149) C.D.Cook,G.S.Jauhal
J.Amer.Chem.Soc. 89,3o66(1967)

J.S.Valentine
Chem.Rev. 73,235(1973)

15o) H.Staudinger,E.Pfenniger
Chem.Ber. 49,1941(1916)

151) R.J.Boyd
Can.J.Chem. 51,1151(1973)

152) C.D.Cook,G.S.Jauhal
J.Amer.Chem.Soc. 9o,1464(1968)

153) G.Vitzthum,E.Lindner
Angew,Chem. 83,315(1971)

154) E.Lindner,H.Weber
Chem.Ber. 1o1,2832(1968)

155) G.S.Barney
Chem.Abstracts 76,9941j(1972)

155) P.Bravo,G.Fronza,C.Ticozzi
J.organomet.Chem. 74,143(1974)

H.Koezuka,G.Matsubayashi,T.Tanaka
Inorg.Chem. 13,443(1974)

Z U S A M M E N F A S S U N G

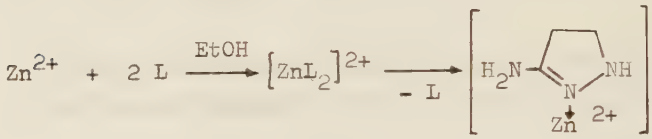
In der vorliegenden Arbeit werden Übergangsmetallkomplexe mit ausgewählten, mehrfunktionellen Liganden untersucht. Ihr Bindungsverhalten wird diskutiert.

Die Darstellung phosphinhaltiger Thiazol-2-thiolato-Komplexe der Platinmetalle durch Ligandenaustausch in homogener und heterogener Reaktion sowie durch oxidative Addition wird beschrieben. Auf Grund der IR- und ^{1}HNMR-spektroskopischen Befunde weisen die Verbindungen Metall-Schwefel-Bindung auf. "Weiche" Metalle wie Pt(II) und Au(I) bewirken eine merkliche Erhöhung der π-Elektronendichte im Ringsystem der Liganden durch Metall $\xrightarrow{\pi}$ Ligand-Rückbindung. Die Kupfer(I)-Komplexe sind dimer, die Platin(II)-Verbindungen liegen in trans-Struktur vor.

Das komplexchemische Verhalten von Hydrazin-derivaten wird untersucht.

2-Cyanoäthyl-hydrazin bildet mit Übergangsmetall-Salzen stabile, polymere Komplexe des Typs L_2MX_2 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd; X = Cl, Br oder SCN), L_6MX_2 (M = Co, Ni; X = Cl, Br) und LMX (M = Cu, Hg; X = Cl, J). Die Verbindungen L_2MX_2 (M = Co, Ni) sind teilweise über die Nitrilfunktion verbrückt. Alle dargestellten Komplexe weisen Koordination über das alkylsubstituierte N-Atom auf. Der organische Ligand cyclisiert in äthanolischer Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Zink-(II)-chlorid. Dabei bildet sich ein Zn(II)-Komplex des 3-Amino-

pyrazolins, in dem der sp^2-hybridisierte Ringstickstoff als Koordinationszentrum dient:



(L = $H_2NNHCH_2CH_2CN$)

Gegenüber Cu(II), Hg(II) und Fe(III) verhält sich 2-Cyanoäthyl-hydrazin als Reduktionsmittel.

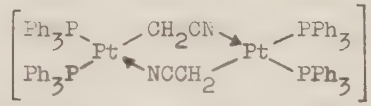
Die Komplexe ML_2Cl_2 (M = Co, Ni, Zn) reagieren mit Chlorwasserstoff zu den entsprechenden 3-Amino-pyrazolinium-tetrachloro-metallaten $[APZH]_2[MCl_4]$ bzw. $[APZH_2][MCl_4]$.

3,3-Pentamethylen-diaziridin liefert mit $CoCl_2$ und $NiCl_2$ Verbindungen der Zusammensetzung $M(PMDA)_2Cl_2$.

Das μ-Diimido-platin(II)-Kation $[(Ph_3P)_2Pt(N{=}NH)]_2^{2+}$ liegt im Gleichgewicht mit dem kationischen Hydrazido-Komplex $[(Ph_3P)_2Pt(NHNH_2)]_2^{2+}$. Es erweist sich als sehr reaktiv auch gegenüber schwachen Nukleophilen. DMF liefert in der Wärme einen kationischen Hydridokomplex; Kohlenmonoxid bildet $(Ph_3P)_4Pt_3(CO)_3$ und $[(Ph_3P)_3PtH]^+$. In Gegenwart von Alkoholen entstehen aus dem Hydrazido-Komplex in geringer Ausbeute Isocyanato- und Alkoxycarbonyl-Derivate. Mit Wasserstoff tritt Reduktion zu Platin-(0)-Verbindungen ein.

Cyanomethanid, CH_2CN^- , ist auf Grund von Reaktivitätsuntersuchungen als Pseudohalogenid mit starken σ-Donor-

eigenschaften anzusehen. Mit dem Azidion bildet trans-$(Ph_3P)_2PtCl(CH_2CN)$ nicht den erwarteten, polymeren Tetrazolato-Komplex. Die Nitrilgruppe läßt sich nicht verseifen. Oxoniumsalz führt unter Chlorid-Abstraktion zum ligand-verbrückten Kation



Die Stabilisierung von Sulfen, $CH_2{=}SO_2$, gelingt an koordinativ ungesättigten Platin-(0)- und Iridium-(I)-Verbindungen. In den Addukten $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl(CH_2SO_2)$ und $(Ph_3P)_2Pt(CH_2SO_2)$ ist das Sulfen nach den IR-Spektren über C und S koordiniert. Phenylsulfen, $PhCH{=}SO_2$, ist nicht stabilisierbar und reagiert unter Bildung von $(Ph_3P)_2Pt(SO_2)$ bzw. $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl(SO_2)$.

LEBENSLAUF

Michael Keubler, geb. am 16.4.1943

Geburtsort:	Swinemünde	
Eltern:	Johannes Keubler	
	Hildegard Keubler, geb. Dahnz	
Ausbildung:	1949-1950	Volksschule Netra/Krs.Eschwege
	1950-1953	Volksschule Grebendorf/Krs.Eschwege
	1953-1955	Humanist.Gymnasium Moers/Ndrrh.
	1955-1961	Gymnasium Eschwege
	1961-1963	Oberrealschule München-Pasing
	Juli 1963	Reifeprüfung
	Okt.1963 - März 1965	Wehrdienst
	Mai 1965 - Juli 1970	Studium der Chemie an der Universität München
	13.10.1967	Diplomchemiker-Vorprüfung
	10.10.1969	Diplomchemiker-Hauptprüfung
	bis Juli '70	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie bei Prof.Dr.W.Beck
	Sept.1970 - Juli 1972	Studienaufenthalt an der Universität Milano/Italien
	11.11.1971	Promotion bei Prof.Dr.R.Ugo am Istituto di Ghimica Generale dell'Università degli Studi, Milano
	bis Juli '72	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Assistent
	ab Sept.1972	Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München bei Prof.Dr.W.Beck
	ab Mai 1973	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle